Über

Abkömmlinge des 1.4-Benzopyranols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von

Walther von Sicherer

aus München.

München 1901.

Buchdruckerei B. Heller, Herzog Maxstrasse 4.

Über

Abkömmlinge des 1.4-Benzopyranols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von

Walther von Sicherer

aus München.

München 1901.

Buchdruckerei B. Heller, Herzog Maxstrasse 4.

Von der Fakultät angenommen am 1. Mai 1901.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf die Anregung des Herrn Professor Dr. Karl Bülow hin im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle sowohl Herrn Professor Dr. Freiherrn von Pechmann für das rege Interesse, das er an meiner Arbeit nahm, sowie auch meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Karl Bülow für die Ratschläge, die er mir stets in liebenswürdigster Weise zu Teil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

I. Einleitung 1

Nomenklatur 5

Spaltungen 6

II. Theoretischer Teil 15

A. Dibenzoylmethan und Phenole:

Allgemeine Eigenschaften 15

Einw. von Reduktionsmitteln 16

Einw. von salpetriger Säure 16

Benzoylierung 18

Acetylierung 18

Bromierung 18

Methylester 19

Einw. von Säuren 19

Aufspaltung 21

Mononitrodibenzoylmethan 23

B. Benzoylacetaldehyd und Phenole 26

Theorie der Kondensation 26

Allgem. Eigenschaften 28

Aufspaltung 28

III. Experimenteller Teil 31

A. Dibenzoylmethan und Phenole:

Ausgangsmaterial 31

1. Kond. mit Resorcin 32

Base 35

Benzoylierung 35

Bromierung 36

Diacetylprodukt 37

Monoacetyl 38

Nitrosierung 39

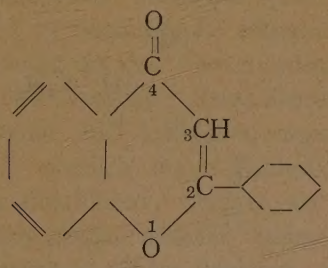
Ester 40

Seite

Pikrat 41
Platinsalz 42
Goldsalz 42
Schwefels. Salz 43
Salpetersäure 43
Salzsäure und PCl_5 45
Reduktion 46
Aufspaltung 48
2. Kond. mit Pyrogallol 51
Base 52
Triacetylderivat 53
Pikrat 53
Platinsalz 54
Aufspaltung 54
3. Kond. mit Phloroglucin 56
Base 57
Nitrosierung 57
Acetylierung 58
Aufspaltung 59
4. Kond. mit o-oxyhydrochinon 59
Base 60
Pikrat 61
Aufspaltung 61
5. Mononitrodibenzoylmethan 62
B. Benzoylacetaldehyd und Phenole 65
Ausgangsmaterial 65
1. Kond. mit Resorcin 66
Base 67
Pikrat 67
Goldsalz 67
Platinsalz 68
Acetylderivat 68
Methylester 69
Reduktion 70
Aufspaltung 71
2. Kond. mit Pyrogallol 72
Base 72
3. Kond. mit Phloroglucin 73

I. Einleitung.

Vom Benzo-γ-pyron leiten sich eine Reihe in der Natur vorkommender gelber Farbstoffe ab, die schon lange bekannt und in der Färberei angewandt sind, wie das Quercitin, Chrysin, Apigenin, Luteolin, Morin u. a. m. Umfassende Untersuchungen von v. Kostanecki, A. G. Perkin und Herzig haben bezüglich deren Konstitution mit ziemlicher Sicherheit ergeben, dass sie sämtlich vom 2-phenyl [1.4-Benzopyrol]



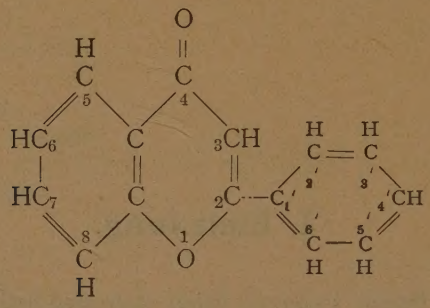
abstammen, und grossenteils als Oxyderivate desselben erscheinen, wobei Hydroxylgruppen teils im Benzolkern selbst, teils in der 2-Phenylgruppe oder im Pyronring sitzen. So ist z. B. das Chrysin ein 5-7 dioxy-2-phenyl-[1.4 benzopyrol]. Einen neuen Beweis für diese Annahme bildet die erst vor kurzer Zeit gelungene synthetische Darstellung des Chrysins[1]) und Luteolins[2]) durch v. Kostanecki.

---

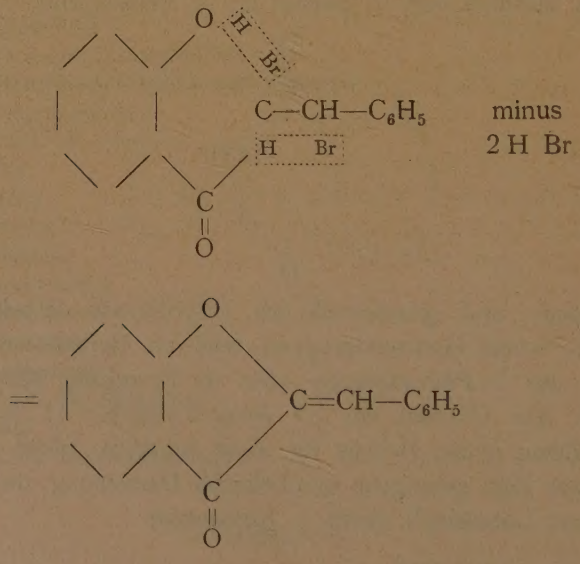
[1]) Ber. XXXII. 2448.

[2]) Ber. XXXIII. 3410.

Die Muttersubstanz dieser ganzen Farbstoffreihe ist das 2-phenyl-[1 . 4 benzopyrol], von Kostanecki Flaven[1]) genannt, dem folgende Konstitutionsformel zukommt:

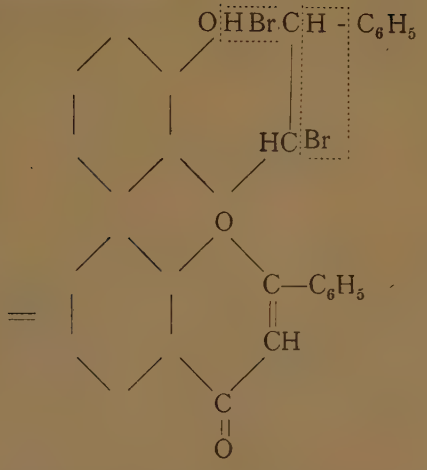


Er erhielt es aus o-Acetoxybenzalacetophenonbromid durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge; dabei war jedoch die Möglichkeit einer verschiedenen Umsetzung gegeben, indem entweder Benzalcumaranon entstehen kann, welches Friedländer als Flavon formulirte:



[1]) Ber. XXXI. 1757.

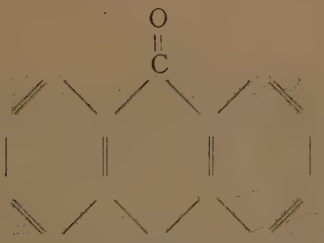
oder das eigentliche Flavon:



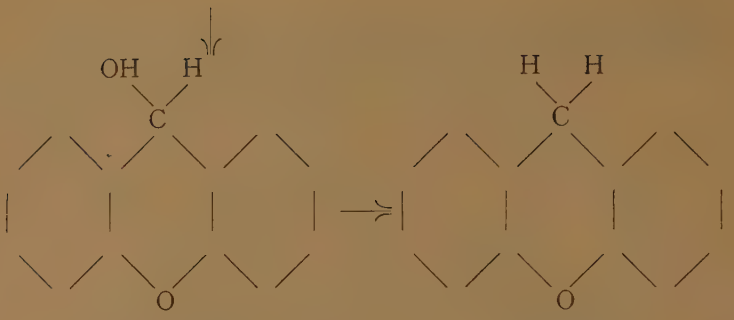
minus
2 H Br

Bei der Synthese von Flavonderivaten, die ich ausführte, war schon durch die Art derselben eine solche Möglichkeit von vorneherein ausgeschlossen. Es konnten nur Derivate des 2 . phenyl [1 . 4 - Benzopyrols] oder, wie später gezeigt werden soll, des 4 . phenyl [1 - 2 Benzopyrols] entstehen.

In naher Beziehung zu den Flavonfarbstoffen stehen die Dibenzo - γ - pyrone oder Xanthone Beide Farbstoffreihen zeigen die grösste Aehnlichkeit mit Ausnahme einer Reaktion: die Xantone lassen sich nämlich durch Reduktion in das entsprechende Xanthen überführen, welches an Stelle der Carbonylgruppe eine CH_2 gruppe enthält; ausserdem gelang es auch, das Zwischenprodukt dieser Reaktion, das Xanthydrol, zu fassen:

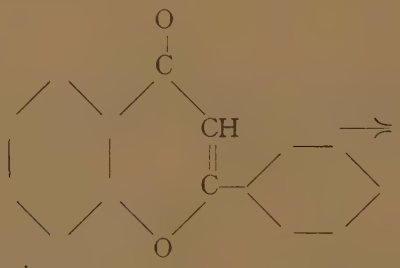


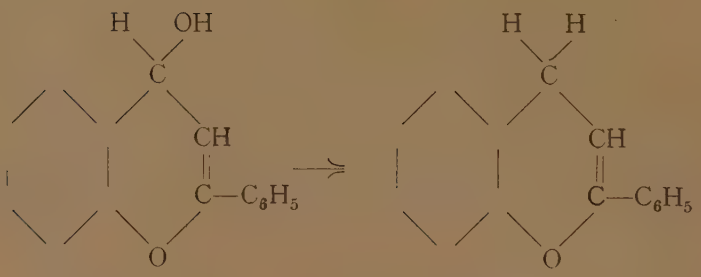
Xanthon



Xanthydrol Xanthen

Bei den Flavonderivaten wäre die analoge Reihe durch folgende Formeln bezeichnet:





Diese Reduktion ist nun in der Flavongruppe den verschiedenen Forschern bisher noch nicht gelungen und man ist also, um Körper dieser Art zu erhalten, auf den Weg der Synthese angewiesen.

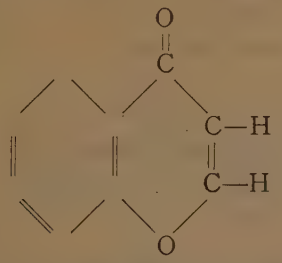
Ich unternahm es nun auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Karl Bülow hin, derartige Farbstoffe synthetisch

herzustellen. Es gelang mir durch Einwirkung wasserentziehender Mittel — ich benützte die von Herrn Professor Dr. Bülow angewandte Kondensationsmethode mit gasförmiger Salzsäure in Eisessiglösung — auf geeignete β-Diketone bezw. β-Ketoaldehyde und Phenole, Oxyderivate des 2.4. diphenyl [1.4. Benzopyranols] bezw. des 2-phenyl [1.4. Benzopyranols] zu erhalten und diese zu den entsprechenden Pyranderivaten zu reduzieren.

Um Irrtümern vorzubeugen, sei es mir an dieser Stelle gestattet, einige Worte über die Nomenklatur der von mir dargestellten Verbindungen anzuführen.

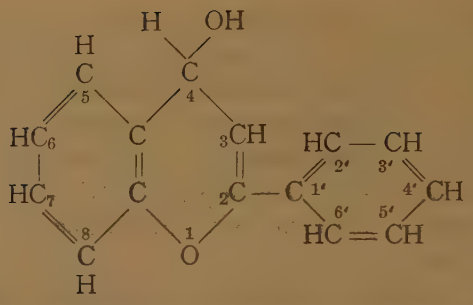
v. Kostanecki nennt die Muttersubstanz dieser Gruppe Flavon, die Oxyderivate bezeichnet er als Oxyflavone, wenn die Hydroxylgruppen in den Benzolringen sitzen, als Flavonole, wenn sie im Pyronkern selbst stehen und endlich das entsprechende Penfuran als Flaven. Für das Zwischenprodukt der eben angeführten Reihe, die eigentliche Grundsubstanz der von mir dargestellten Farbstoffe, käme dann dementsprechend der Name Flavohydrol dazu.

In meiner Arbeit habe ich nun in Uebereinstimmung mit der Arbeit von Bülow und Wagner[1]) über die Benennung Folgendes zu bemerken: Die Muttersubstanz



wird bezeichnet als 1.4. Benzopyrol; das mittlere Glied der Reduktionsreihe als 1.4. Benzopyranol und das Penfuran als 1.4. Benzopyran. Die Stellungen werden nach folgendem Schema bezeichnet:

[1]) Ber. XXXIV, 1189.



Nach dieser Nomenklatur sind also die von mir hergestellten Farbstoffe Oxyderivate des 2. 4. diphenyl - [1. 4. Benzopyranols] bezw. des 2 . phenyl [1 . 4 . Benzopyranols].

Alle oben angeführten Flavonderivate erleiden nun in der Kalischmelze ähnliche Spaltung, wie folgende Gleichungen als Beispiele zeigen:

$$C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O = C_6H_3(OH_3)$$
Chrysin — Phloroglucin
$$+ C_6H_5 . COOH + CH_3 . COOH$$
Benzoësäure — Essigsäure

oder

$$C_{15}H_{10}O_6 + 3H_2O = C_6H_4(OH)_2$$
Fisetin — Resorcin
$$+ C_6H_3(OH)_2 . COOH + CH_2 . OH . COOH$$
Protokatechusäure — Glycolsäure

u. s. w.

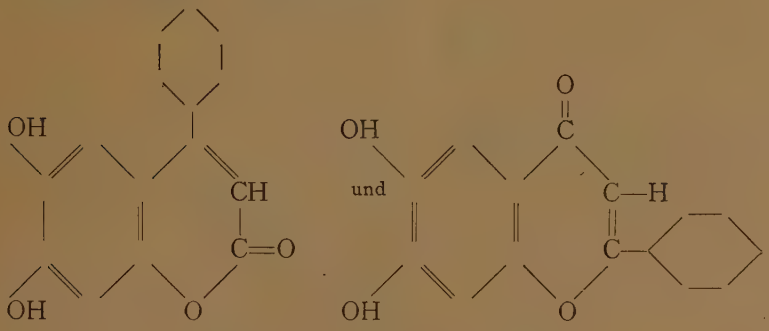
Nun liefert das Chrysin ausser obigen Spaltungsprodukten noch Acetophenon. Dies verdankt augenscheinlich seine Entstehung einer neben der Hauptspaltung verlaufenden Nebenreaktion folgender Art:

$$C_{15}H_{10}O_4 + 2H_2O = C_6H_5 . CO . CH_3 + CO_2 + C_6H_3(OH)_3$$

Sie liefert also neben Phloroglucin einerseits:

$C_6H_5 . CO . CH_3 + CO_2$, anderseits $C_6H_5 . COOH + CH_3 . COOH$, was für die Präexistenz einer Kohlenstoffkette im Chrysin, wie sie in der Benzoylessigsäure vorhanden ist, spricht. Nach dieser Ueberlegung gelangt Kostanecki zu zwei Formeln

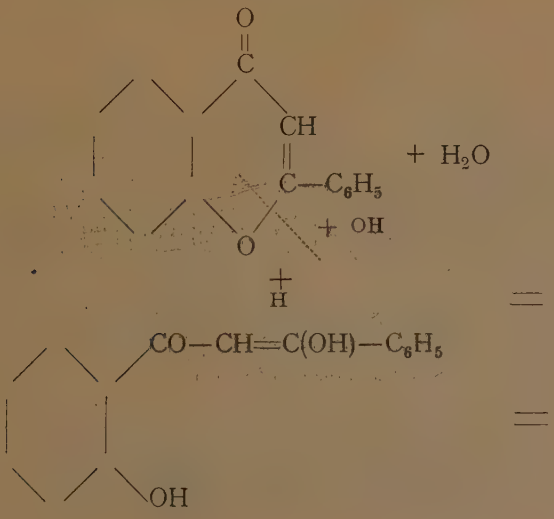
für das Chrysin, welche dieser Anschauung Rechnung tragen; wenn man nämlich die Formeln des Phloroglucins und der Benzoylessigsäure unter Austritt der Elemente zweier Molecule Wasser vereinigt, so erhält man:

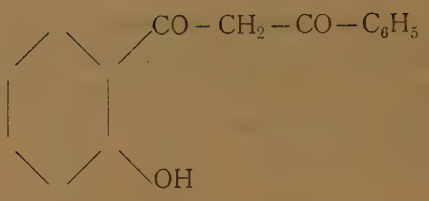


Die zweite Formel entspricht dem Chrysin.

Noch klarer und einfacher ist diese Aufspaltung beim Flavon, dem 2 phenyl [1 . 4 . Benzopyrol] selbst.

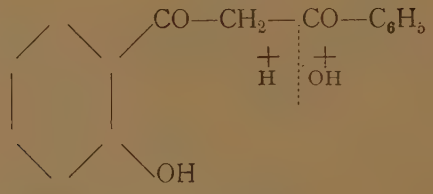
Wenn nämlich darin ebenfalls der 1. 4 Benzopyrolring an Stelle des ätherartig gebundenen Sauerstoffatoms gesprengt wird, so muss o-benzoylacetophenol entstehen.



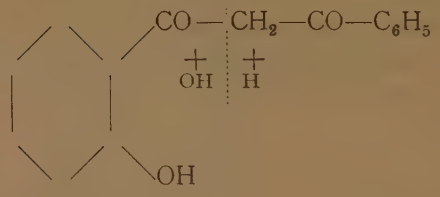


Der Benzoylessigsäurerest kann nun weiter sowohl Säure- wie Ketonspaltung erleiden:

I.



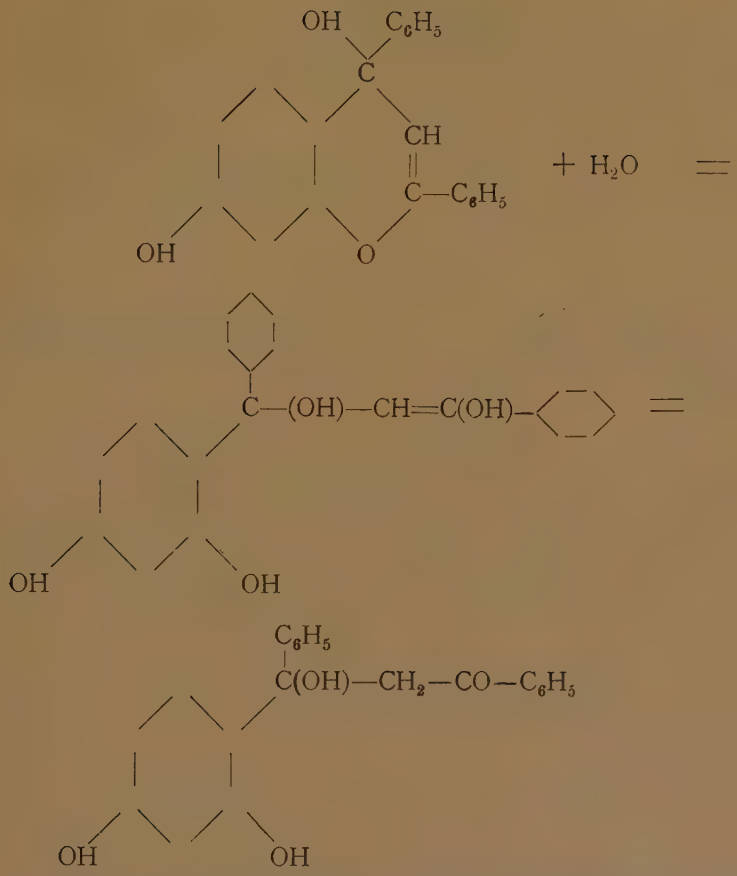
II.



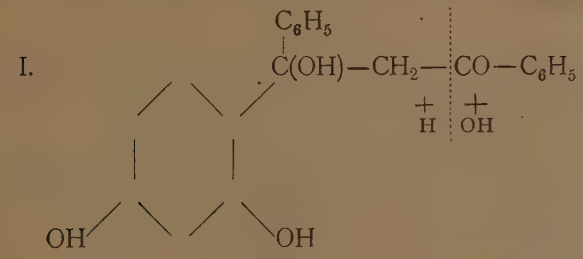
und so einerseits o-oxyacetophenon und Benzoësäure, andrer seits Salicylsäure und Acetophenon liefern. Alle diese Produkte hat Kostanecki auch isoliert.

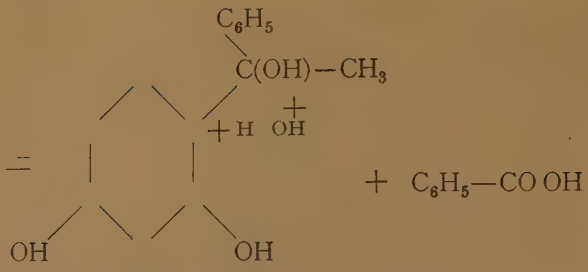
Da nun sowohl das 2 . 4 . Diphenyl [1 . 4 . benzopyranol] wie das 2 . Phenyl- [1 . 4 . benzopyranol] zum 2-. Phenyl- [1 . 4 benzopyrol] in naher Beziehung stehen, so war zu erwarten, dass diese Körper, bezw. deren Oxyderivate sich in der Kalischmelze ähnlich verhalten würden.

Wenn dies der Fall ist, so muss z. B. das 2 . 4 . diphenyl-7 . oxy [1 . 4 Benzopyranol] zunächst durch Zutritt eines Molecules Wasser folgenden Körper geben:



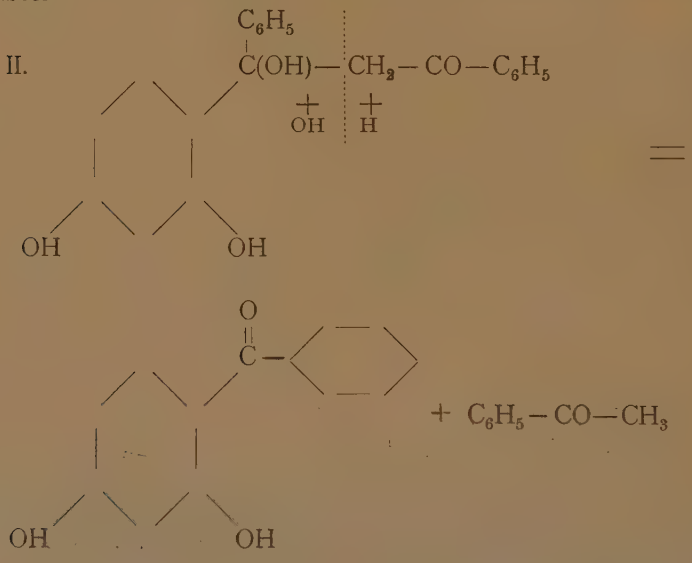
Diese Verbindung enthält dieselbe Kohlenstoffgruppierung wie die Benzoylessigsäure und kann also weiterhin Säurespaltung (I) und Ketonspaltung (II) erleiden in folgender Weise:





Ersterer Körper geht dann weiterhin über in $C_6H_4(OH)_2$ Resorcin und $C_6H_5 - CO - CH_3$ durch Zutritt eines Molecules Wasser.

II.



Benzoresorcin Acetophenon.

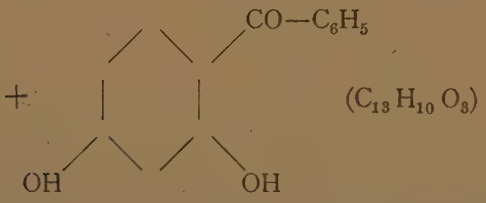
Die endgiltigen Spaltungsprodukte sind also Benzoresorcin, Resorcin, Acetophenon und Benzoësäure; es wurden auch sämtliche diese Spaltungsprodukte erhalten und identifiziert.

In entsprechender Weise verläuft auch, wie später gezeigt werden soll, die Spaltung der Oxyderivate des 2 . Phenyl [1 . 4 . Benzopyranols].

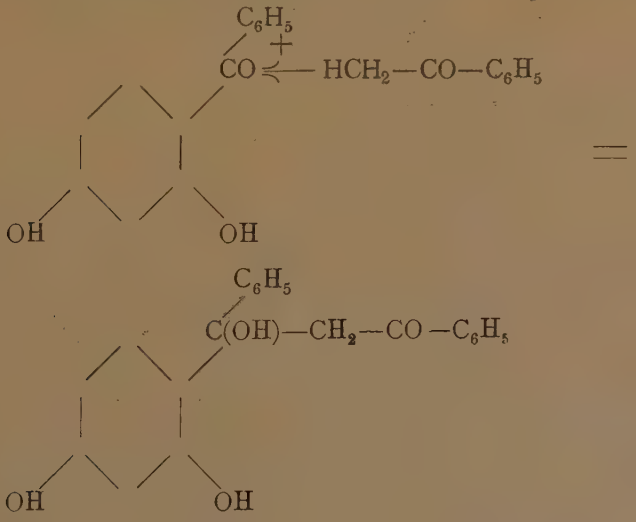
Aehnlich dem Phenacylidenflaven [1]) und dem 3 . Aethoxyflavon [2]) erleidet das 7 . oxy - 2 . 4 Diphenyl [1 . 4 Benzopyranol] eine sehr leichte und glatte Aufspaltung beim Kochen mit Natriumalkoholat.

Der Körper von der Formel $C_{21} H_{16} O_3$ wurde dabei nach folgender Gleichung gespalten:

$$C_{21} H_{16} O_3 + H_2 O = C_6 H_5 . CO . CH_3 \quad (C_3 H_8 O)$$

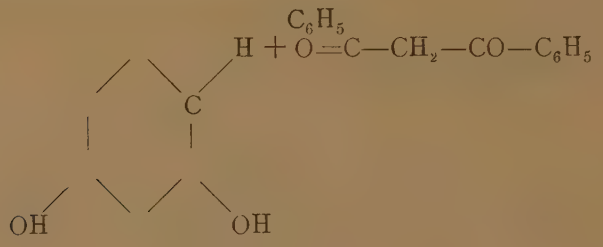


Aus diesen beiden Körpern nun lässt sich das in der Kalischmelze entstehende Zwischenprodukt rekonstruieren, indem man eine Wanderung des einen Wasserstoffatomes der CH_3-gruppe im Acetophenon annimmt und zwar derart, dass es an die Carbonylgruppe im Benzoresorcin tritt:

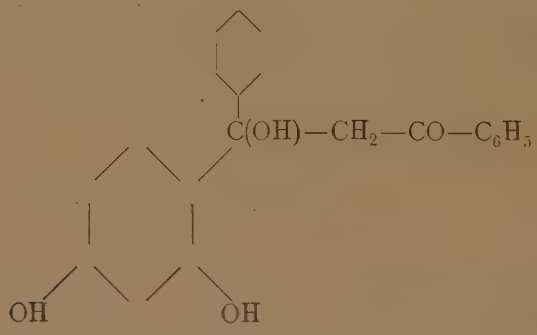


[1]) Ber. XXXI. 715.
[2]) Ber XXXI. 702.

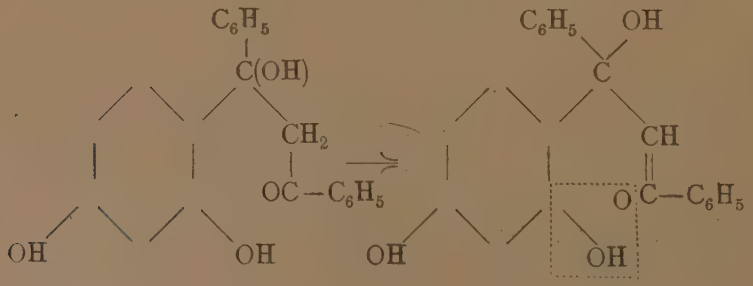
Vom Resorcin und Dibenzoylmethan ausgehend, lässt sich die Bildung des Zwischenproduktes, bezw. des Ringschlusses auf folgende Art erklären:

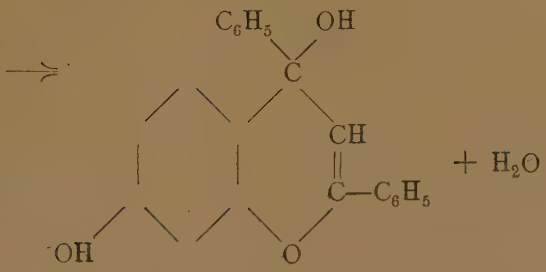


gibt, wenn das zur Phenolgruppe im Resorcin in Orthostellung befindliche Wasserstoffatom an die eine Carbonylgruppe des Diketons tritt, den Körper:



in dem dann unter Austritt eines Molecules Wasser Ringschluss stattfindet:

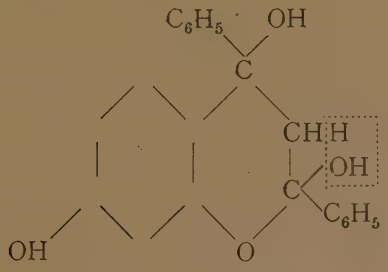




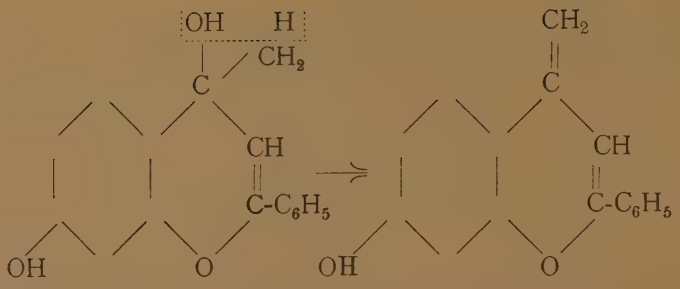
Will man die bei obiger Theorie angewandte Enolform des Diketons:

$$C_6H_5 — CO — CH = C(OH) — C_6H_5$$

nicht benutzen, so kann man wieder eine Wanderung des Wasserstoffatoms der Resorcinhydroxylgruppe zum Ketosauerstoffatom annehmen, worauf dann der Austritt des einen Molecules Wasser zwischen den zum Kernsauerstoffatom in α-β-Stellung befindlichen Kohlenstoffatomen 2 . 3 . stattfindet:



Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass bei den von mir hergestellten Körpern keine Möglichkeit besteht, durch Austritt eines zweiten Molecules Wasser zu Anhydro-Benzopyranolen zu gelangen, welche Bülow und Wagner erhielten. In den von diesen Forschern hergestellten Farbstoffen steht nämlich an Stelle der 4 . phenylgruppe eine CH_3 gruppe; es findet dann, wie sie zeigten, zwischen dieser und der benachbarten, an dem nämlichen Kohlenstoffatom sitzenden Hydroxylgruppe noch eine Wasserabspaltung statt unter Bildung einer Aethylenbindung:



Zwischen dem Phenylrest und der Hydroxylgruppe ist eine solche Wasserabspaltung unmöglich. Man gelangt also zur Bruttoformel der von mir hergestellten Körper, wenn man die Formel des betr. Phenoles mit derjenigen des Diketons, bezw. des Ketoaldehydes kombiniert unter Austritt eines Molecules Wasser.

II. Theoretischer Theil.

A. Oxyderivate des 2 . 4 . diphenyl [1 . 4 . benzopyranols].

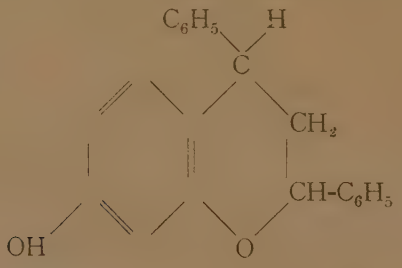
Dibenzoylmethan vereinigt sich unter Einwirkung von gasförmiger Salzsäure in eisessigsaurer Lösung mit Phenolen — es wurden Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin und o - oxyhydrochinon angewendet — zu gelb bis rot gefärbten Farbstoffen, welche Oxyderivate des 2 . 4 . Diphenyl [1 . 4 . benzopyranols] sind. Versuche, durch Kondensation mit Phenol das reine, nicht hydroxylierte 2 . 4 . Diphenyl [1 . 4 . benzopyranol] darzustellen, ergaben zwar eine schwache Färbung der Lösung, doch konnte daraus kein zur weiteren Verarbeitung geeignetes Produkt isoliert werden. Auch die Anwendung von β-Naphtol hatte keinen Erfolg aufzuweisen. Die Kondensation kommt, wie ich bereits oben dargelegt habe, durch Austritt eines Molecules Wasser zu stande nach der Formelgleichung:

$$\underset{\text{Resorcin}}{C_6 H_4 (OH)_2} + \underset{\text{Dibenzoylmethan}}{C_{15} H_{12} O_2}$$
$$\text{minus } H_2 O = C_{21} H_{16} O_3$$

Sämmtliche Kondensationsprodukte besitzen die Eigenschaft, mit starken Säuren, wie Salzsäure, oder Schwefelsäure, Säureadditionsprodukte zu bilden, welche bereits durch Wasser wieder zersetzt werden. Aus diesem Grunde werden auch bei der Kondensation nie die freien Farbbasen, sondern stets deren

Hydrochlorate erhalten. Die Base wird aus ihnen am besten in wässerig-alkoholischer Lösung mit Natriumacetat frei gemacht. Auch mit Pikrinsäure, Gold- und Platinchlorwasserstoffsäure entstehen derartige gut krystallisierende, wohl charakterisierte Salze.

Reduktionsmittel, wie Zinkstaub mit Eisessig oder alkoholischer Salzsäure, reduzieren den Farbstoff zur Leucobase, hier also zum entsprechenden 1 . 4 . Benzopyran, welches nach Art eines Küpenfarbstoffes, wie Indigo, bereits durch den Sauerstoff der Luft wieder oxydiert wird. Es tritt also zunächst an Stelle der alkoholartigen Hydroxylgruppe im heterocyklischen Ring ein Wasserstoffatom. Bei längerem Einwirken des Reduktionsmittels entsteht dann ein verhältnissmässig beständiger Körper, in dem noch durch Addition zweier weiterer Wasserstoffatome die Doppelbindung aufgehoben ist, das 7 . oxy - 2. 4 . Diphenyl [1 . 4 . benzohydropyran]. (Hydropyran nach Analogie von Benzol und Hydrobenzol).

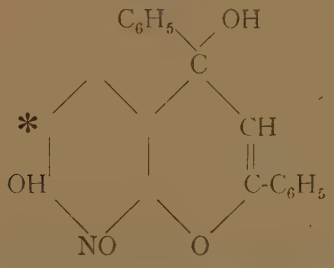


Da in dieser Verbindung noch eine freie Hydroxylgruppe vorhanden ist, bildet der Körper bei der Acetylierung noch eine Monoacetylverbindung.

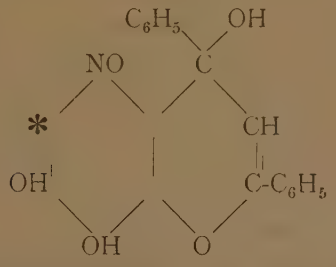
Salpetrige Säure wirkt ein unter Bildung von Mononitrosoderivaten. Die Stellung der Nitrosogruppe lässt sich je nach der Natur der zur Kondensation angewandten Phenole leicht durch folgende theoretische Ueberlegung finden: In der Regel nimmt, wenn im Benzolkern Hydroxyl- und Nitrosogruppen zusammen auftreten, die Nitrosogruppe zur Hydroxylgruppe die Parastelle ein. Ist diese besetzt, so tritt sie in Orthostellung, nie in Metastellung.

Ausserdem ist zu bedenken, dass in Doppelringen, wie z. B. im Naphtalin, die β-Stellungen nur äusserst selten besetzt werden.

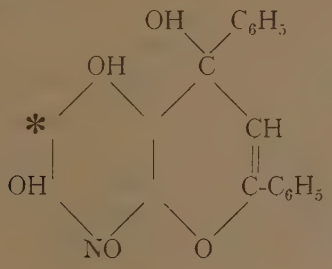
Nach diesen Erwägungen erhält man also bei Einwirkung von salpetriger Säure auf das Resorcinkondensationsprodukt ein 7 . oxy - 8 nitroso - 2 - 4 . diphenyl [1 . 4 benzopyranol];



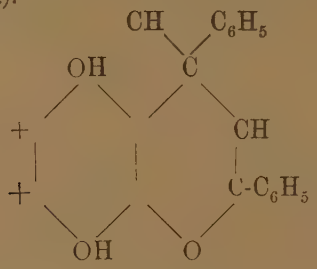
beim Kondensationsprodukt mit Pyrogallol ein 7 . 8 . dioxy - 5 . nitroso 2 . 4 . diphenyl [1 . 4 . Benzopyranol], da hier die Parastelle frei ist



Beim Kondensationsprodukt mit Phloroglucin entsteht aus dem nämlichen Grunde ein 5 . 7. dioxy . 8 . nitroso - 2 . 4 . diphenyl- [1 . 4 . Benzopyranol]:



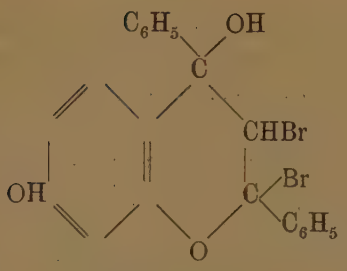
Beim o-oxyhydrochinon dagegen wird aus obigen Gründen, wie auch der Versuch zeigte, überhaupt kein Nitrosoderivat erhalten, da mit Ausnahme der beiden β-Stellungen sämmtliche anderen besetzt sind: (die β-Stellungen sind jedesmal mit einem Kreuz bezeichnet).



Bei der **Benzoylierung** nach Schotten-Baumann mit alkoholischem Kali werden sämmtliche Hydroxylgruppen benzoyliert.

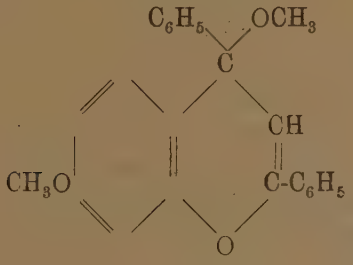
Beim **Acetylieren** tritt mit grosser Leichtigkeit an sämtliche Hydroxylgruppen der Acetylrest. Selbst bei ganz kurzem Kochen mit Eisessig und wenig Essigsäureanhydrid gelang es nicht, die Acetylierung beim Monoacetylprodukt festzuhalten. Bei einem Versuche, den Farbstoff nach der Methode von Schotten-Baumann zu acetylieren, resultirte ein schmieriger, roter Körper, der in Alkali unlöslich, also anscheinend ebenfalls völlig acetyliert war. Ein Monoacetylderivat konnte nur auf dem Umwege über das Diacetylprodukt durch Verseifung der einen Acetylgruppe bei kurzem Aufkochen mit verdünnter Säure erhalten werden. Ob jedoch die Hydroxylgruppe im Benzolkern oder die im heterocyklischen Ringe acetyliert wird, bleibt unbestimmt. Durch Benzoylierung suchte ich daraus ein gemischtes Mono-benzoyl-monoacetylderivat zu erhalten.

Lässt man **Brom** auf das Kondensationsprodukt in Eisessiglösung einwirken, so findet keine Abspaltung von Bromwasserstoff statt. Das Halogen tritt nicht in den Benzolkern, sondern es gelingt leicht, die Reaktion bei der Bildung des blossen Additionsproduktes unter Aufhebung der Doppelbindung festzuhalten, so dass folgender Körper entsteht:



Beim Kochen mit Alkalilauge geht das Halogen heraus; auch bei der Reduktion des Körpers mit Eisessig und Zinkstaub hinterbleibt ein halogenfreies Reduktionsprodukt.

Bei der Behandlung mit **Jodmethyl** und alkoholischem Natrium resultiert ein völlig methylierter Körper als farbloses, alkaliunlösliches Produkt, das sehr starke Fluoreszenz zeigt und sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure gelb färbt:



Versuche, mit Dimethylsulfat zu einem Monomethyläther zu gelangen, blieben erfolglos.

Beim Erwärmen mit **Salpetersäure** liess sich kein einheitliches Produkt fassen, bei Einwirkung von **Schwefelsäure** lagert sich statt der Salzsäure ein Molecul Schwefelsäure an.

Erhitzt man das Kondensationsprodukt mit **Salzsäure unter Druck** bei 110—120 °, so tritt ein Atom Chlor unter Abspaltung von Wasser ein und zugleich bildet sich wieder das Hydrochlorat. Da bereits durch Wasser oder verdünnte Natriumacetatlösung fast alles Halogen allmählig wieder entfernt wird, so ist anzunehmen, dass das Halogen an Stelle der alkoholartigen Hydroxylgruppe getreten ist. Stünde das Halogen

im Benzolrest, so würde eine so leichte Abspaltung wohl kaum möglich sein. Es entsteht also nach der Formelgleichung:

$$C_{21}H_{16}O_3 + HCl = C_{21}H_{15}O_2Cl + H_2O$$

ein 7 . oxy . 4 . chlor. 2 . 4 . Diphenyl [1 . 4 . Benzopyranol].

Ein ähnliches Einwirkungsprodukt von Salzsäure beim Erhitzen unter Druck erhielten Perkin u. Hummel[1]) beim Hämateïn und Brasileïn; auch hier findet bereits durch Wasser wieder allmählige Abspaltung des Halogens statt.

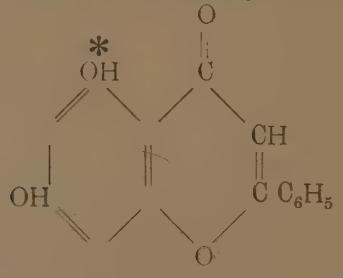
Um nun, wenn möglich, ein 7 . 4 . dichlor . 2 . 4 . diphenyl - [1 . 4 . Benzopyranol] zu erhalten, versuchte ich, Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychloridlösung auf das Kondensationsprodukt einwirken zu lassen, nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{16}O_3 + 2\,HCl = C_{21}H_{14}O\,Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Soviel jedoch die Reaktionen und Analysen des äusserst leicht Salzsäure abspaltenden Produktes zeigten, hatte sich der nämliche Körper wie beim Behandeln mit Salzsäure gebildet.

Mit Ausnahme der Acetylierung und Nitrosierung wurden sämtliche obige Versuche nur mit dem 7 . oxy - 2 . 4 . diphenyl [1 . 4 . Benzopyranol] ausgeführt.

Ausserdem versuchte ich, vom 5 . 7 . dioxy . 2 . 4 . diphenyl [1 . 4 . Benzopyranol], dem Kondensationsprodukte mit Phloroglucin, den Methyläther darzustellen, um zu sehen, ob dabei nur ein unvollständig methylierter Körper, ein Dimethyläther, entstünde. Kostanecki[2]) fand nämlich, dass bei Flavonderivaten sich diejenige (*) Hydroxylgruppe, welche sich zu dem zur Carbonylgruppe in o-Stellung befindlichen Kohlenstoffatom ebenfalls in o-Stellung befindet, nicht methylieren lässt.



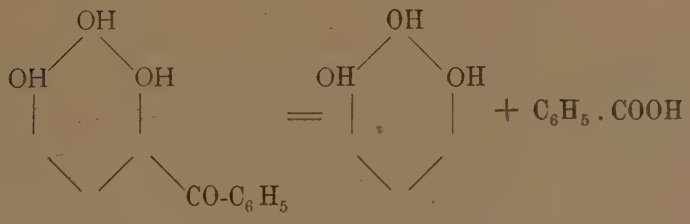
[1]) Ber. XV. 2337.
[2]) Ber. XXVI. 71 u. XXVI. 2901.

Es wäre nun interessant gewesen, zu sehen, ob die Gruppe $= C \begin{matrix} - OH \\ - C_6 H_5 \end{matrix}$ denselben Einfluss auf die Methylierung ausübt wie die Gruppe $= C = O$; doch konnte ich leider kein zur weiteren Untersuchung geeignetes Material erhalten.

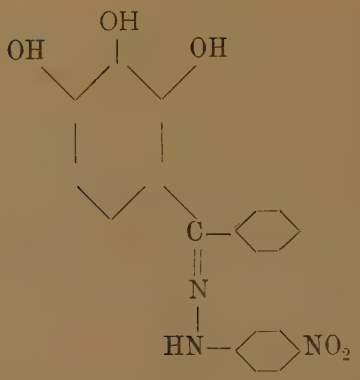
Die **Aufspaltung mit Alkali** verläuft im Allgemeinen nach der sog. Methode der nassen Spaltung von Piccard nach der schon oben erwähnten Theorie, doch bei den verschiedenen Kondensationsprodukten mit verschiedener Leichtigkeit.

Beim 7 . oxy . 2 . 4 . diphenyl - (1 . 4 . Benzopyranol) ist die Spaltung sowohl mit wässerigem wie mit alkoholischem Alkali eine glatte und beinahe quantitative; sogar bei längerem Stehen in der Kälte mit verdünntem, wässerigem Alkali macht sich schon der Geruch nach Acetophenon bemerkbar. Es konnten alle theoretisch geforderten Produkte als Acetophenon, Benzoresorcin und Benzoësäure isoliert werden.

Beim Kondensationsprodukt mit Pyrogallol nimmt die Spaltung einen weniger glatten Verlauf. Mit wässerigem Alkali entstand sie nur sehr schwierig, mit alkoholischem wurden Benzoësäure, Pyrogallol und Acetophenon isoliert. Das dem Benzoresorcin entsprechende Benzopyrogallol konnte ich nicht fassen; es zerfiel gleich in Pyrogallol und Benzoësäure:



Nur bei einem Versuch wurde in ganz geringer Menge ein Oel erhalten, das mit p - nitrophenylhydrazin kondensiert ein Hydrazon gab, dessen bei der Analyse gefundene Zahlen annähernd auf das p-nitrophenylhydrazon dieses Körpers stimmen:



Mangel an Material hinderte eine weitere Untersuchung.

Das 5 . 7 . dioxy . 2 . 4 . diphenyl- [1 . 4 . Benzopyranol] konnte mit wässeriger Alkalilauge überhaupt nicht aufgespalten werden, ebensowenig mit alkoholischer und erst in der Kalischmelze machte sich der Geruch nach Acetophenon bemerkbar. Aus der Schmelze konnte ausser ganz harzigen Produkten nur etwas Benzoësäure gewonnen werden.

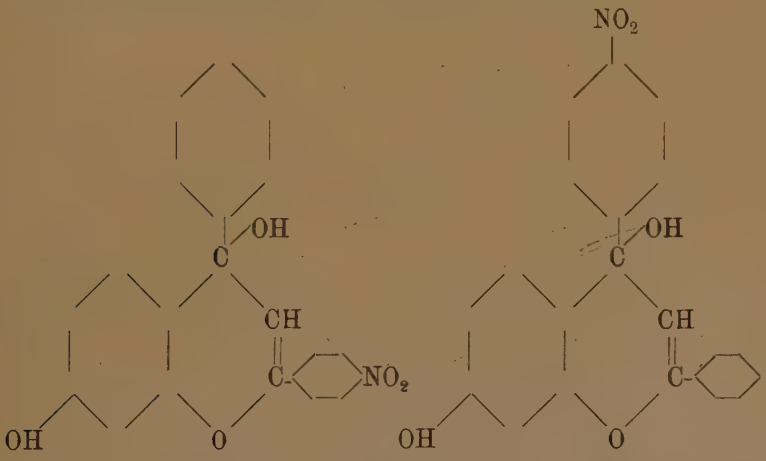
Auch im 5 . 8 . dioxy . 2 . 4 . diphenyl [1 . 4 . Benzopyranol] lässt sich der heterocyklische Ring nur schwer mit stark konzentriertem, alkoholischen Alkali sprengen; isoliert wurden Acetophenon und Benzoësäure, während das entstehende Benzooxyhydrochinon nur einen stark verharzten, schmierigen Körper gab, welcher der weiteren Bearbeitung die grössten Schwierigkeiten in den Weg setzte. Es scheint überhaupt die meiste Neigung zur Kondensation bei denjenigen Phenolen vorhanden zu sein, welche, wie das Resorcin, die Hydroxylgruppen in Metastellung enthalten. Aber auch umgekehrt sind die Kondensationsprodukte solcher Phenole, wie gezeigt, am wenigsten beständig und werden wieder am leichtesten aufgespalten.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure sind, wie schon gesagt, sämtliche Kondensationsprodukte beständig.

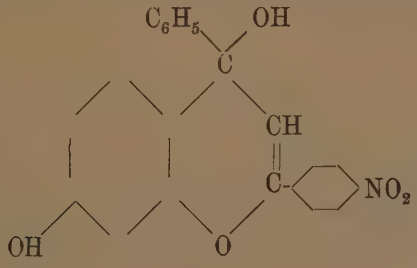
Abgesehen von der Aufspaltung mit Alkali und der Isolierung und Identifizierung der dabei entstehenden Produkte, welche einen Rückschluss auf die Konstitution der Konden-

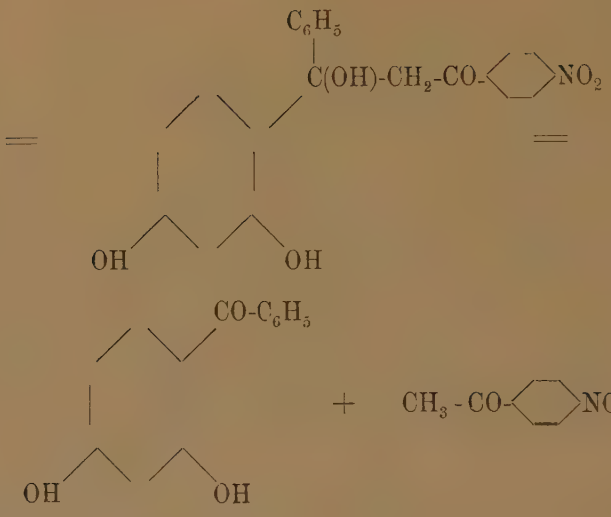
sationsprodukte erlauben, wollte ich deren Konstitution noch auf einem anderen Wege aufklären und beweisen.

Da nämlich infolge des symmetrischen Aufbaues des Dibenzoylmethans sich keineswegs schliessen lässt, ob mit der Phenolhydroxylgruppe unter Wasseraustritt der im Dibenzoylmethan befindliche Benzoësäurerest oder der Acetophenonrest reagiert — man kann ja das Dibenzoylmethan auch als ein Benzoylacetophenon anschen — wollte ich die Kondensation zwischen einem Phenole und einem im Benzoësäurereste substituierten Dibenzoylmethan vornehmen, wobei dann einer der beiden folgenden, durch die Stellung des substituierten Phenolrestes unterschiedenen Körper entstehen müsste:

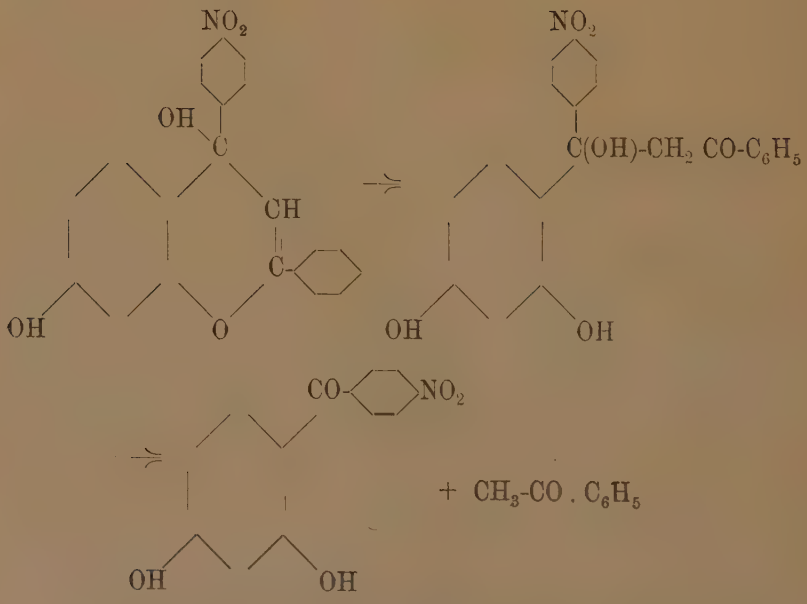


Bei der Spaltung müsste dann in einem Fall ein substituiertes Acetophenon und Benzoresorcin, im anderen Fall Acetophenon uud ein substituiertes Benzoresorcin entstehen:





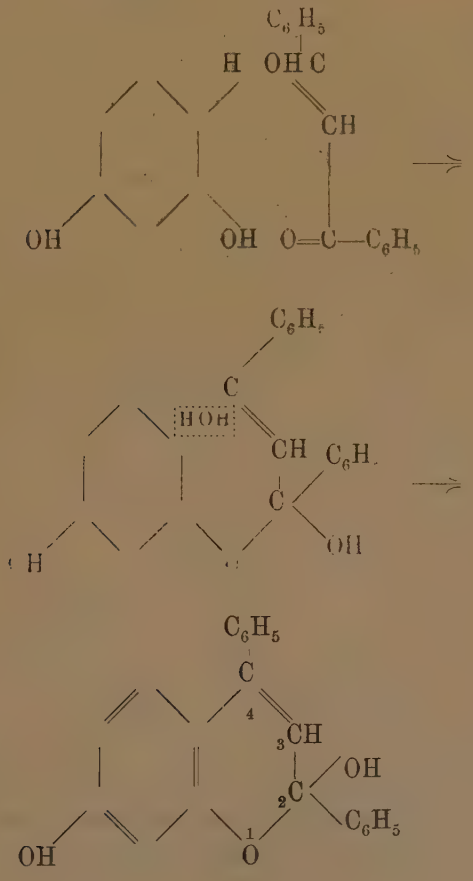
oder



Dieses Vorhaben scheiterte leider an der Darstellung des mononitrierten Dibenzoylmethans, da ich bei der Kondensation

von p-nitrobenzoësäureester mit Acetophenon und bei Abänderung des Versuches mit Aceton, eine anscheinend einkarboxylige Säure erhielt statt des gewünschten Diketons, die ich jedoch nicht weiter untersuchte.

Dass thatsächlich die durch die Kondensation gebildeten Körper Oxyderivate des 2 . 4 diphenyl [1 . 4 . Benzopyranols] sind, dafür dürften die Spaltungsprodukte und die Aehnlichkeit mit 1 . 4 . Benzopyrolderivaten sprechen. Denn ein Körper, der sich theoretisch ebenfalls durch Austritt eines Molekules Wasser bilden könnte, von folgender Konstitution:



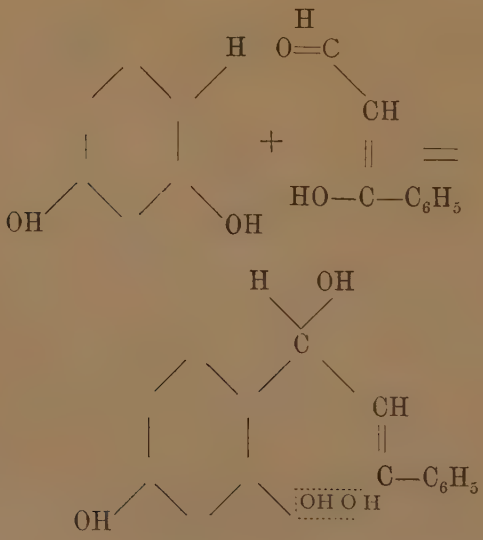
also ein 7 . oxy 2 . 4 . diphenyl - [1 . 2 . Benzopyranol], müsste sich in der Alkalischmelze ganz anderes verhalten.

B. Oxyderivate des 2 phenyl (1 . 4. Benzopyranols.]

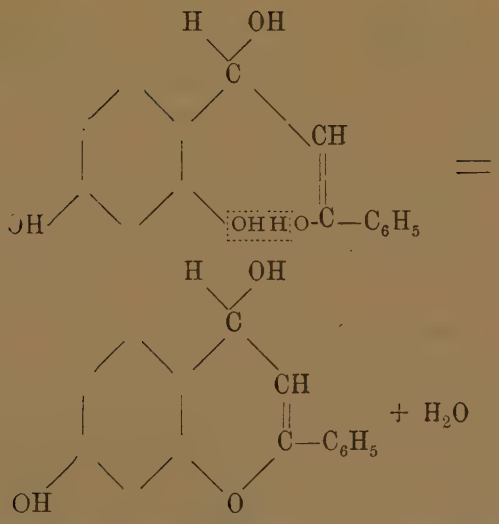
Die Kondensation von Benzoylacetaldehyd:

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - CHO$$

mit Phenolen (Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin) geht in folgender Weise vor sich: Es tritt zunächst das zum Phenolhydroxyl in o-Stellung befindliche Wasserstoffatom an die Aldehydgruppe $C\begin{matrix}H\\=O\end{matrix}$, wodurch folgender Körper entsteht:

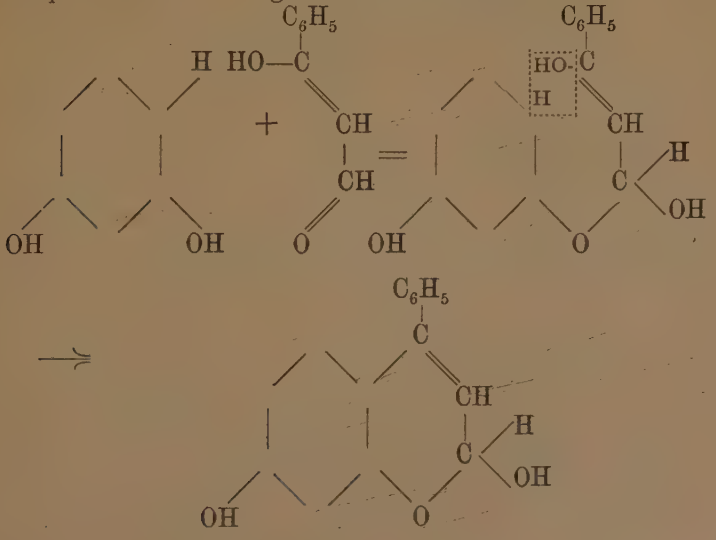


worauf dann durch Austritt eines Molecules Wasser zwischen dem in Enolform ausgedrückten Keto-carbonyl und der Phenolhydroxylgruppe der Ringschluss stattfindet:



Es entsteht also ein 7 oxy - 2 phenyl [1 . 4 Benzopyranol].

Ebenso wie bei der Kondensation mit Dibenzoylmethan könnte auch hier theoretisch ein 4 phenyl [1 . 2 . Benzopyranol] entstehen. Diese Formel ist jedoch, wie die zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung vorgenommene Aufspaltung zeigt, für die gebildeten Kondensationsprodukte ausgeschlossen. Dieser Körper könnte auf folgende Weise entstehen:



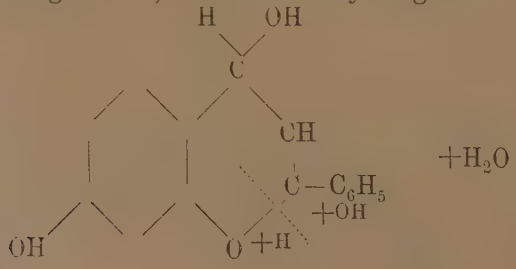
Die Farbbasen dieser Gruppe zeigen ebenso wie die der vorhergehenden die Eigenschaft, mit starken Säuren Anlagerungsprodukte bezw. Salze zu bilden, welche jedoch nur wenig Neigung zur Krystallisation haben. Aus den Hydrochloraten werden die Farbbasen durch Natriumacetat frei gemacht. Doch sind sie sämtlich amorph und auch alle Derivate konnten nur als amorphe Körper erhalten werden. Es scheint, dass das Fehlen der 4. Phenylgruppe die Neigung zur Krystallisation schwächt. Die meisten Derivate entstanden überhaupt nur in so schmierigem und harzigem Zustande, dass sich ihrer weiteren Bearbeitung die grössten Schwierigkeiten in den Weg stellten. Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure zeigen auch in dieser Farbstoffreihe nur die Kondensationsprodukte mit Resorcin.

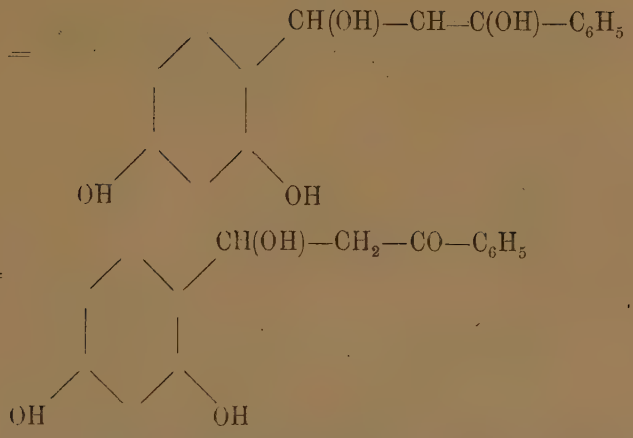
Bei Einwirkung von Eisessig und Essigsäureanhydrid entstehen völlig acetylierte Produkte, die nur schwache Färbung zeigen. Bei der Darstellung des Methyläthers des 7 . oxy - 2 . phenyl [1 . 4 Benzopyranoles] erhielt ich einen in Alkali löslichen, tief gefärbten Monomethyläther.

Reduktionsmittel führen den Farbstoff in seine Leukobase über; doch färbt sie sich selbst nach langer Einwirkung des Reduktionsmittels an der Luft so rasch, dass ich auf ihre Isolierung verzichten musste und nur das beständigere Monoacetylderivat darstellen konnte.

Die Aufspaltung mit Alkalilauge zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung der Kondensationsprodukte verläuft ziemlich glatt nach folgender Art:

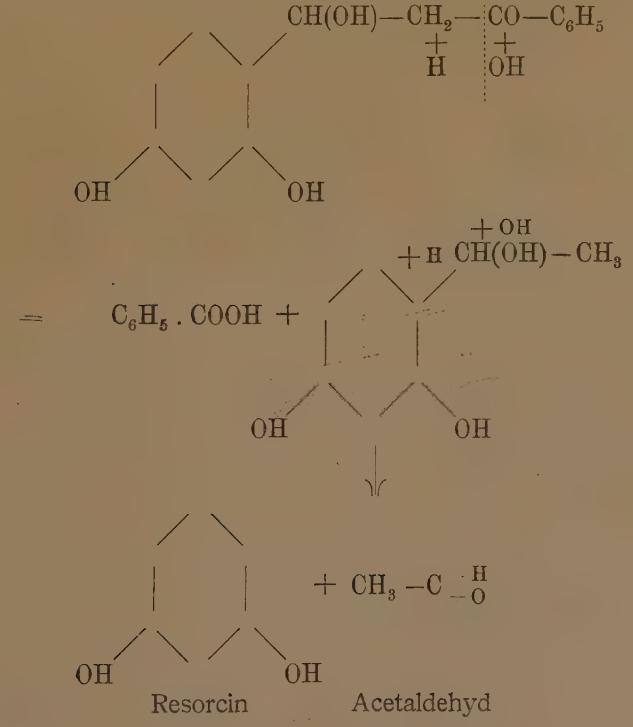
Unter Sprengung des Ringes bei dem ätherartig gebundenen Sauerstoffatom und Abspaltung eines Molecules Wasser entsteht zunächst ein Körper, der noch dieselbe Kohlenstoffatomgruppirung enthält, wie die Benzoylessigsäure:





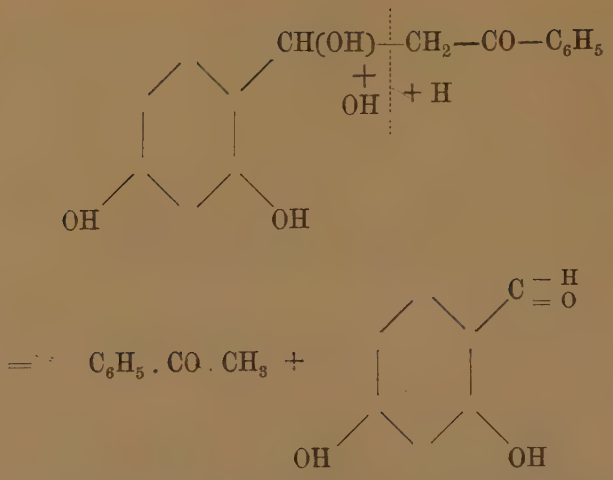
Bei der weiterhin erfolgenden Säure- bezw. Ketonspaltung, welche dieser Körper erleidet, entstehen folgende Produkte:

I.



Resorcin Acetaldehyd

II.



Ich konnte als Spaltungsprodukte Benzoësäure, Acetophenon und Resorcin isolieren. Letzteres stammt wohl auch vom Resorcylaldehyd, welcher von Tiemann u. Lewy [1]) bereits dargestellt und nach deren Angaben äusserst unbeständig ist. Der ausserdem noch gebildete Acetaldehyd wird durch das Kochen mit Alkali in Aldehydharz verwandelt.

Der Nachweis obiger Spaltungsprodukte zeigt also, dass in den Kondensationsprodukten zwischen Benzoylacetaldehyd und Phenolen thatsächlich Oxyderivate des 2 . Phenyl [1 . 4 Benzopyranols] vorliegen.

Durch Anwendung anderer Arten von Phenolen, wie durch Herbeiziehung weiterer β-Diketone und Ketoaldehyde sind obige Versuche noch bedeutender Erweiterung fähig.

---

[1]) Ber. X. 2212.

III. Experimenteller Teil.

A. Kondensation zwischen Phenolen und Dibenzoylmethan.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials C_6H_5-CO-CH_2-CO-C_6H_5.

Das Dibenzoylmethan stellte ich her nach der Vorschrift von Claisen[1]) durch Kondensation von Acetophenon und Benzoësäureaethylester unter Einwirkung von trockenem Natriumalkoholat oder von metallischem Natriumdraht, Lösen des entstandenen Natriumsalzes in Wasser und Ausfällen des β-Diketons mit Kohlensäure. Doch betrug die Ausbeute infolge der leichten Zersetzlichkeit des Natriumsalzes durch Wasser selten mehr als 50 % des angewandten Acetophenons.

Eine bessere Ausbeute — bis 75 % — erhielt ich, wenn ich nach einer noch nicht weiter veröffentlichten Vorschrift von Wilhelm Beyme[2]) zum Reaktionsgemisch Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung gab und unter häufigem Umschütteln einen halben Tag stehen liess. Hierauf filtrierte ich ab und löste nach dem Waschen mit Alkohol und Aether den Niederschlag in Alkohol, um durch Zusatz von alkoholischer Kupferacetatlösung das Kupfersalz zu erhalten. Dies suspendierte ich in wenig Wasser, gab gleichzeitig konzentrierte Salzsäure und

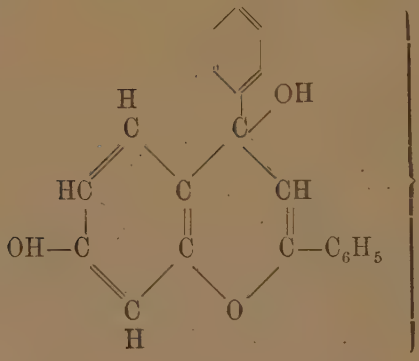
[1]) Claisen, Ber. XX. 966.

[2]) Wilhelm Beyme, Leipzig: Inaugural-Dissertation über Methyl-Dibenzoylmethan.

Aether dazu und schüttelte das Gemenge im Scheidetrichter so lange gut durcheinander, bis alles Kupfersalz zersetzt war. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb das Diketon, das zur Reinigung noch aus Alkohol umkrystallisiert wurde und in all' seinen Eigenschaften vollkommen mit dem von Claisen beschriebenen Dibenzoylmethan übereinstimmt.

I. Dibenzoylmethan und Resorcin.

2 . 4 . Diphenyl - 7 . oxy - [1 . 4 . Benzopyranol] - hydrochlorat.



$HCl . + 2 H_2O$

Mol. = 388,5

$= C_{21} H_{16} O_3 H Cl + 2 H_2 O.$

6 gr Resorcin wurden mit 12 gr Dibenzoylmethan (molekulare Mengen) in 50 ccm Eisessig gelöst und anfangs unter gewöhnlicher Temperatur (die durch die Absorption der Salzsäure eintretende Erwärmung kann man durch Einstellen in Wasser vermindern), später unter Kühlen mit Wasser und dann mit Eis sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Nach 2 - 4 Stunden erstarrt gewöhnlich die Flüssigkeit zu einem dicken Brei gelber Krystallnadeln, nachdem sie sich im Laufe der Reaktion allmählig tief dunkel gefärbt hat. Tritt die Krystallisation nicht von selbst ein, so kann sie durch Reiben und

längeres Stehen in der Kälte hervorgerufen werden. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit absolutem Aether erhielt ich quantitativ die theoretische Ausbeute von 19,5 – 20 gr des Kondensationsproduktes.

Das 2 . 4 . diphenyl - 7 . oxy - [1 . 4 . Benzopyranol] hydrochlorat krystallisiert aus Eisessig oder besser aus 50 % Sprit, dem man etwas Salzsäure zusetzt, in gelb bis orange gefärbten, ziemlich grossen, Krystallwasser enthaltenden Nadeln oder Spiessen. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in mit Salzsäure versetztem Wasser; schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroin. Von Alkali werden sie mit tiefbrauner Farbe aufgenommen und als Phenole durch Kohlensäure in Form ihrer freien Farbbase wieder ausgefällt, von Schwefelsäure werden sie unter Entweichen von Salzsäure mit schwach gelber Farbe und tiefgrüner Fluoreszenz gelöst. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wirkt sofort heftig ein und oxydiert den Körper momentan. Ebenso auch Ferricyankalium. Wasserstoff in statu nascendi reduziert ihn zum entsprechenden 1 . 4 . Benzopyran. Beim Erhitzen im Röhrchen findet allmählige Dunkelfärbung und über 200° Zersetzung statt, ohne dass der Körper schmilzt.

Auf Zusatz von Wasser tritt Rotfärbung und Zersetzung, bezw. Dissociation des Hydrochlorates ein. Schon bei kurzem Stehen an der Luft, rasch aber im Exsikkator oder beim Erhitzen auf 80° zerfallen die Krystalle zu einem gelben Pulver; dieser Zerfall rührt von dem Verluste zweier Molecule Krystallwasser her. Ausserdem findet noch eine teilweise Abspaltung von Salzsäure statt, weshalb eine Krystallwasserbestimmung durch Gewichtsverlust keine konstanten Resultate ergab. Andrerseits behält der Körper beim Trocknen bei 90° noch hartnäckig Salzsäure zurück, so dass sich auch der Gewichtsverlust von Wasser und Salzsäure nicht bestimmen liess. Das gelbe Pulver zieht an der Luft mit Heftigkeit wieder Wasser an. Auch aus Eisessig konnte das Produkt nicht in krystallwasserfreiem Zustande erhalten werden.

Für den Verlust zweier Molecule Krystallwasser berechnen sich 9,26 %, von $2\,H_2O + HCl = 18{,}95\,\%$, Beim Trocknen

im Exsikkator fand ich Verluste von 10,11 %, 10,32 %, 9,27 %, 10,20 % und 9,81 %; beim Trocknen zwischen 80 und 90 ° ergaben sich Verluste von 10,87 %, 11,19 %, 10,37 %.

Diese Eigenschaften waren natürlich für die Analyse sehr unangenehm und nach vielen Versuchen und vergeblichen Analysen gelang es dann, stimmende Zahlen zu erhalten, wenn die frisch umkrystallisierte, mit Aether gewaschene Substanz baldmöglichst lufttrocken analysirt wurde.

Auf diese Weise gaben

I. 0,1301 gr Substanz gaben
0,3168 gr CO_2 und 0,0622 gr H_2O;

II. 0,1406 gr Substanz gaben
0,3332 gr CO_2 und 0,0672 gr H_2O;

III. 0,1732 gr Substanz gaben
0,4108 gr CO_2 und 0,0855 gr H_2O;

IV. 0,2159 gr Substanz gaben
0,5163 gr CO_2 und 0,1060 gr H_2O;

V. 0,2015 gr Substanz gaben
0,0767 gr Ag Cl;
sämmtlich aus Alkohol umkrystallisiert.

VI 0,1903 gr Substanz gaben
0,4535 gr CO_2 und 0,0874 gr H_2O,
aus Eisessig umkrystallisiert.

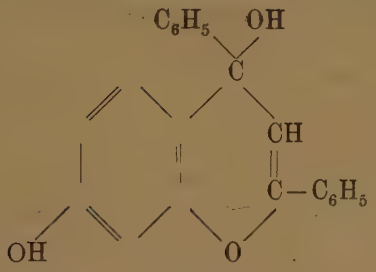
Dies ergibt für $(C_{21}H_{16}O_3 + 2H_2O)HCl$ berechnet:

$C_{21} = 64{,}86\ \%$
$H_{21} = 5{,}41\ \%$
$Cl = 9{,}14\ \%$

gefunden:

I	II	III	IV	V	VI
C = 66,41	64,63	64,68	65,21	—	65,00 %
H = 5,30	5,31	5,48	5,46	—	5,09 %
Cl = —	—	—	—	9,37	— %

2. 4 . Diphenyl . 7 . oxy [1 . 4 Benzopyranol].



$= C_{21}H_{16}O_3$

Mol. = 316

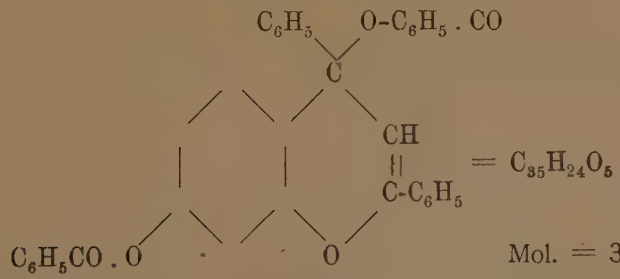
Die freie Farbbase wird aus der sauren Lösung des Hydrochlorates durch Zusatz von Natriumacetatlösung als roter amorpher Niederschlag erhalten, der bei längerem Stehen krystallinisch wird und feine, rubinrote Nädelchen bildet, die sich zwischen 250 und 260 ° zersetzen. Sie sind in Wasser kaum löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether uud Eisessig.

I. 0,3037 gr Substanz gaben
0,8881 gr CO_2 u. 0,1384 gr H_2O.

D. i. für $C_{21}H_{16}O_3$:

berechnet:	gefunden:
C = 79,74 %	C = 79,74 %
H = 5,06 %	H = 5,05 %.

Dibenzoylverbindung
des 2 . 4 . Diphenyl - 7 . oxy [1 . 4 . Benzopyranols].



$= C_{35}H_{24}O_5$

Mol. = 324

Sie wurde in alkoholischer Lösung nach der Schotten-Baumann'schen Benzoylierungsmethode dargestellt. In wässeriger Lösung wurde nur ein ganz harziges Produkt erhalten.

2 gr des 2 . 4 . diphenyl - 7 . oxy - [1 . 4 Benzopyranol] hydrochlorates wurden mit einer 5 % methylalkoholischen Lösung von Natrium (3 Atome) und zwei Moleculen Benzoylchlorid unter Kühlen und häufigem Schütteln versetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte und vorsichtigem Zusatz von Wasser bis zur eben beginnenden Trübung (mit zu viel Wasser tritt Verharzung ein) scheidet sich die Dibenzoylverbindung in grossen, tief rubinroten prismatischen Stäbchen ab, die im durchfallenden Lichte braunrot scheinen, im auffallenden einen goldig-grünen Metallglanz zeigen.

Sie sind unlöslich in Wasser und Alkalien, ziemlich leicht in heissem, schwer löslich in kaltem Alkohol und zersetzen sich allmählig von 110° ab.

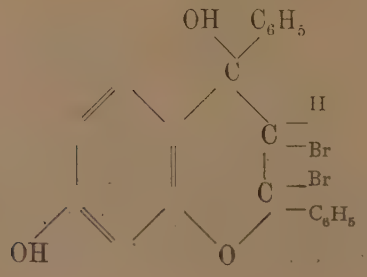
0,1415 gr Substanz gaben
0,4159 gr CO_2 und 0,0615 gr CO_2.
D. i. für $C_{21}H_{14}O_3(C_6H_5 . CO)_2$.

bereehnet:	gefunden:
C = 80,15 %	C = 80,14 %
H = 4,58 %	H = 4,82 %

Für eine Monobenzoylverbindung würden sich folgende Werte berechnen:

C = 79,4 %
H = 4,8 %

2 . 4 . Diphenyl - 2 . 3 . Dibrom - 7 . oxy [1 . 4 Benzopyranol].



$C_{21}H_{16}O_3Br_2$

Mol. = 476

Bei langsamen Durchleiten von trockenem Bromdampf durch die Lösung des Kondensationsproduktes in Eisessig scheidet sich — ohne dass Abspaltung von Bromwasserstoff stattfindet — nach kurzer Zeit ein scharlach- bis ziegelroter Niederschlag ab, der aus Eisessig in kurzen Stäbchen, aus Alkohol und Eisessig in kleinen, tief braunroten Spiessen krystallisiert und schwachen Metallglanz zeigt.

Der Körper ist in Alkali mit braunroter Farbe löslich, unlöslich in Aether, schwer löslich in Eisessig und leicht löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Alkali wird das Halogen frei; reduziert man ihn in Eisessiglösung mit Zinkstaub und Salzsäure und giesst die Lösung, nachdem sie farblos geworden, in Wasser, so resultiert ein amorphes, schwach fleischfarbenes Reduktionsprodukt, das nicht mehr halogenhaltig ist.

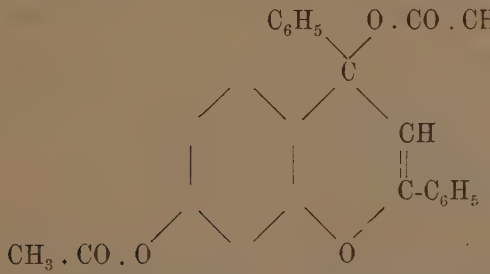
I. 0,1307 gr Substanz gaben
0,1022 gr Ag. Br.
II. 0,1570 gr Substanz gaben
0,3050 gr CO_2 u. 0,0513 gr H_2O.

D. i. für $C_{21}H_{16}O_3Br_2$:

berechnet:		gefunden:	
		I	II
C = 52,94 %	C =	—	52,98 %
H = 3,36 %	H =	—	3,63 %
Br = 33,61 %	Br =	33,27 %	—

Für 3 Atome Brom berechnen sich ca. 43 %.

2 . 4 . Diphenyl - 4 . 7 . diacetyl [1 . 4. Benzopyranol].



$= C_{21}H_{14}O_3(CH_3 . CO)_2$; Mol. = 400.

Dieses Diacetylderivat wurde gewonnen, indem 5 gr des Hydrochlorates mit ungefähr der gleichen Menge geschmolzenem Natriumacetat, Eisessig und wenig Essigsäureanhydrid 15 bis 20 Minuten gekocht wurden. Bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser krystallisiert es in feinen, roten Nädelchen, die sich beim Absaugen zu einem dicken Filz zusammenballen. Sie sind unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Eisessig und sie können aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 110 bis 112°.

I. 0,2282 gr Substanz gaben
0,6270 gr CO_2 u. 0,1018 gr H_2O.
II. 0,1442 gr Substanz gaben
0,3962 gr CO_2 u. 0,0686 gr H_2O.

D. i. für $C_{25}H_{20}O_5$:

berechnet:	gefunden:	
	I	II
C = 75,00 %	C = 74,93 %	74,93 %
H = 5,00 %	H = 4,95 %	5,28 %

Das **Monoacetylderivat**

$C_{21}H_{15}O_3(CH_3 . CO)$

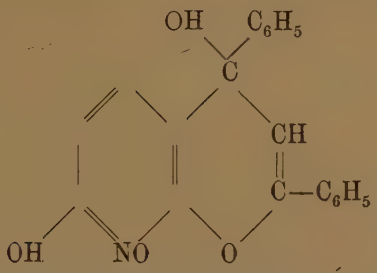
resultiert aus dem Diacetylderivat durch momentanes Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung färbt sich gelb und es krystallisiert beim Erkalten ein Niederschlag aus. Nach dem Waschen mit Wasser krystallisiert er aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in feinen, roten, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, die in Alkali löslich sind und bei 119° schmelzen. Ein Versuch, diesen Körper zu benzoylieren, gab ein alkaliunlösliches Produkt, das aus Alkohol in karmoisinroten Stäbchen krystallisierte. Leiter reichte diese Substanz nicht zu einer Verbrennung.

0,1540 gr Substanz gaben
0,4340 gr CO_2 u. 0,0655 gr H_2O.

D. i. für $C_{23}H_{18}O_4$:

C = 77,09 %	C = 76,90 %
H = 5,03 %	H = 4,8 %

2 . 4 . diphenyl . 7 . oxy - 8 nitroso [1 . 4 . Benzopyranol].



$C_{21}H_{15}O_3 . NO = 345.$

Es bildet sich, wenn man zur Lösung des Kondensationsproduktes in Eisessig ein Molecul Natriumnitrit gibt. Beim Stehen in der Kälte oder beim vorsichtigen Zusetzen von Wasser erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, der aus scharlachroten Nädelchen besteht. Aus 50 %igem Alkohol umkrystallisiert, erweichen sie von 135° ab und schmelzen bei 158°. In Wasser ist der Körper fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Von Alkalien wird er mit rotgelber Farbe aufgenommen und gibt ziemlich deutlich die Liebermann'sche Nitrosoreaktion.

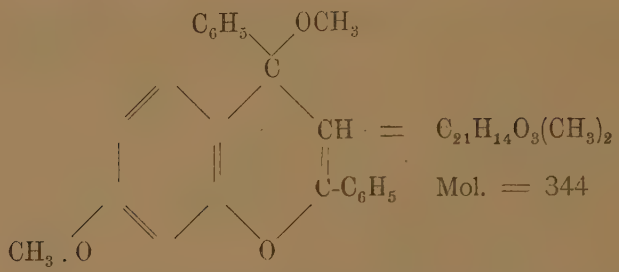
I. 0,0857 gr Substanz gaben
0,2380 gr CO_2 u. 0,3085 gr H_2O.

II. 0,1825 gr Substanz gaben
0,4883 gr CO_2 u. 0,0750 gr H_2O.

III. 0,1206 gr Substanz gaben
4,5 ccm N bei 26° u. 737 mm.
D i. für $C_{21}H_{15}O_4N$:

berechnet:		gefunden:		
		I	II	III
C = 73,04 %	C =	73,14	72,88	— %
H = 4,35 %	H =	4,88	4,54	— %
N = 4,05 %	N =	—	—	4,01 %

2 . 4 Diphenyl 7 oxy [1 . 4 . benzopyranol] dimethylester.



$C_{21}H_{14}O_3(CH_3)_2$

Mol. = 344

1. 2 gr des Kondensationsproduktes (Hydrochlorat) wurden mit 3 Atomen Natrium in Methylalkohol und zwei Moleculen Jodmethyl im Rohr 12 Stunden auf 100° erhitzt. Der tiefrot gefärbte Röhreninhalt reagierte neutral und liess beim Erkalten das Reaktionsprodukt auskrystallisieren, das aus farblosen Prismen bestand und aus einem roten Farbstoff, von dem auf Zusatz von Wasser noch mehr gewonnen wurde.

2. Eine bessere Ausbeute des farblosen Dimethylesters wurde bei nur zweistündigem Erhitzen auf 100° erhalten.

3. Am besten verläuft die Methylierung in folgender Weise: 1,5 gr des Hydrochlorates wurden mit 5,4 gr einer methylalkoholischen, 5%igen Lösung von Natrium (3 Atome) und zwei Moleculen Jodmethyl versetzt und auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht, bis die alkalische Reaktion verschwunden war, was ungefähr zwei Stunden dauerte. Die heisse Lösung wurde vom abgeschiedenen Chlor- bezw. Jodnatrium abfiltriert; beim Erkalten krystallisierten aus der tiefroten Lösung farblose, prismatische Stäbchen, die jedoch durch beigemischten roten Farbstoff noch etwas verunreinigt waren. Sie wurden abfiltriert, mit viel Wasser, etwas Methylalkohol und schwefliger Säure gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Doch hafteten ihnen noch hartnäckig Spuren des roten Farbstoffes an, wodurch sie etwas rötlich gefärbt erschienen. Aus 1,5 gr Kondensationsprodukt wurden auf diese Weise 0,9—1 gr des Dimethylesters erhalten. Aus der Lauge fielen auf Zusatz von Wasser noch 0,3 gr eines roten Farb-

stoffes aus, den ich nicht weiter untersuchte. Der Ester, nach obigen Methoden hergestellt, schmilzt bei 102 bis 103° zu einer tiefroten Flüssigkeit. Er ist spielend löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser, Ligroin und Alkalien. Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die erst farblosen Krystalle intensiv strohgelb; die schwachgelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure und in Eisessig zeigt prächtige, tief grüne Fluoreszenz, die Lösung in Alkohol schwach-grüne Fluoreszenz. Eine Analyse des nach 1. dargestellten Körpers ergab folgende Resultate:

I. 0,0868 gr Substanz gaben
0,2580 gr CO_2 und 0,0470 gr H_2O.
II. 0,1733 gr Substanz gaben
0,5078 gr CO_2 und 0.0962 gr H_2O.

Der nach 3. dargestellte Körper konnte durch wiederholtes, fraktioniertes Krystallisieren aus Methylalkohol vom anhaftenden Farbstoff befreit und in rein weissen, seidenglänzenden Nädelchen erhalten werden, die sich beim Stehen an der Luft gelb färbten und bei 104° schmolzen. Eine Analyse dieses Produktes gab folgende Werte:

III. 0,1246 gr Substanz gaben
0,3667 gr OC_2 und 0,0666 gr H_2O.
D. i. für $C_{23}H_{20}O_3$:

berechnet:		gefunden:		
		I	II	III
C = 80,23 %	C =	81,20	79,92	80,25 %
H = 5,81 %	H =	5,98	6,10	5,94 %

Pikrat des 2 . 4 . Diphenyl - 7 oxy [1 . 4 . Benzopyranols].

$C_{21}H_{16}O_3 + C_6H_3N_3O_7$
$= C_{27}H_{19}O_{10}N_3$; Mol. = 545.

Es wird erhalten, wenn man eine mit Salzsäure versetzte, wässerige Lösung des Kondensationsproduktes in der Siedehitze mit wässeriger Pikrinsäurelösung versetzt, wobei sofort das Pikrat ausfällt, das noch heiss abfiltriert werden muss. Es

krystallisiert aus Alkohol in gelben Nädelchen, die in Wasser und Aether unlöslich sind, beim Erhitzen sich von 200° an schwärzen und sich, ohne zu schmelzen, bei 260° zersetzen.

0,1445 gr Substanz gaben
10,2 ccm N bei 19° und 733 mm.
D. i. für $C_{27} H_{19} O_{10} N_3$:

berechnet:	gefunden:
N = 7,71 %	N = 7,81 %.

Das **platinchlorwasserstoffsaure Salz**

$$(C_{21} H_{16} O_3)_2 + H_2 Pt Cl_6$$

oder

$$C_{42} H_{34} O_6 Pt Cl_6; \text{ Mol.} = 1041$$

scheidet sich ebenfalls beim Versetzen der salzsauren Lösung des Kondensationsproduktes mit Platinchlorid in der Siedehitze ab. Es krystallisiert in citronengelben Spiessen, die unlöslich sind in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Chloroform. Es zersetzt sich oberhalb 200° zuerst allmählich, dann bei 235° plötzlich und unter starkem Aufschäumen.

0,0990 gr Substanz hinterliessen beim Verglühen
0,0180 gr Pt. D. i. für $C_{42} H_{34} O_6 Pt Cl_6$:

berechnet:	gefunden:
Pt = 18,6 %	Pt = 18,2 %

Das **goldchlorwasserstoffsaure Salz**

$$C_{21} H_{16} O_3 + HCl \,.\, Au Cl_3 \text{ oder}$$
$$C_{21} H_{17} O_3 Au Cl_4. \text{ Mol. } 656,$$

auf die nämliche Weise wie das platinchlorwasserstoffsaure mit Goldchlorid erhalten, bildet kanarien-gelbe, moosartig verzweigte Krystalle, die sich beim Erhitzen dunkel färben und unter Zersetzung bei 236° schmelzen. Aus Alkohol krystallisiert es in roten, viereckigen Täfelchen.

0,1356 gr Substanz hinterliessen beim Verglühen
0,0410 gr Au.
D. i. für $C_{21} H_{16} O_3 + HCl \,.\, Au Cl_3$:

berechnet:	gefunden:
Au = 30,03 %	Au = 30,24 %.

Das **schwefelsaure Salz:**

$$C_{21}H_{16}O_3 . H_2SO_4 + 2H_2O$$

oder

$$C_{21}H_{22}O_9S. \quad Mol. = 450$$

wird am einfachsten aus dem Hydrochlorat erhalten, indem man dessen alkoholische, heisse Lösung mit Schwefelsäure versetzt. Es krystallisiert aus Alkohol in orangeroten, fadenförmigen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, die theilweise im Exsikkator, völlig aber bei 90° zwei Molecule Krystallwasser abgeben und zu einem hellgelben Pulver zerfallen. Es erweicht und zersetzt sich allmählich zwischen 145 und 185°. Mit Wasser tritt Dissociation ein, wenn auch nicht so rasch wie beim Hydrochlorat.

I. 0,1510 gr Substanz gaben
0,3100 gr CO_2 und 0,0638 gr H_2O.
II. 0,1500 gr Substanz verloren beim Trocknen bei 90°
0,0124 gr H_2O.
D. i. für $C_{21}H_{16}O_3 . H_2SO_4 + 2H_2O$:

berechnet:		gefunden:	
		I	II
C = 56,00 %	C =	55,99	— %
H = 4,88 %	H =	4,70	— %
$2H_2O$ = 8,00 %	$2H_2O$ =	—	8,26 %

Auch mit Ferricyankalium gibt das Hydrochlorat in wässeriger Lösung einen Niederschlag, der aus roten, fächerförmig ausgebreiteten Nädelchen besteht. Mit neutralem chromsaurem Kali entstehen gelb-rote Nädelchen.

Einwirkung von Salpetersäure.

Wird das Condensationsprodukt in Eisessiglösung mit einem Molecul Salpetersäure rasch aufgekocht, so färbt sich die Lösung sofort dunkel und nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein roter Körper ab. Er krystallisiert aus verdünntem Alkohol in dunkelroten, moosartig

verzweigten Krystallen, die unlöslich sind in Wasser, schwer löslich in Äther, spielend in Eisessig und Chloroform.

Bei 126° sintert der Körper zu einer schwarzen Masse zusammen. Der Analyse zufolge lag kein einheitliches Produkt vor.

I. 0,0945 gr Substanz gaben
4,4 ccm N bei 20° und 720 mm.

II. 0,1417 gr Substanz gaben
0,3355 gr CO_2 und 0,0497 gr H_2O.

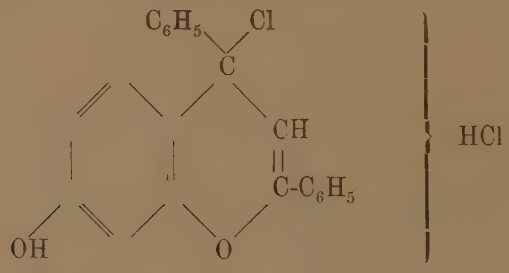
d. i. für $C_{21}H_{15}O_3 . NO_2$

	berechnet:	gefunden: I.	II.
C =	69,52 % ;	—	64,5 %
H =	4,15 % ;	—	3,5 %
N =	3,9 % ;	3,8 %	—

Für $C_{21}H_{16}O_3 . NO_3H$ berechnet sich C = 66,4; H = 4,4 % und N = 3,7 %.

Einwirkung von Salzsäure unter Druck.

2 . 4 . diphenyl - 7 . oxy - 4 chlor. [1 . 4 benzopyranol] hydrochlorat.



= $C_{21}H_{15}O_2Cl . HCl$: Mol. = 371
oder $C_{21}H_{14}OCl_2 + H_2O$: Mol. = 371

2 gr des Hydrochlorates wurden mit 25 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,195 im Rohr 6 Stunden auf 110—120° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich im Rohr ein gelber Niederschlag ab, der aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure in ockergelben, stark glänzenden Spiessen krystallisiert. Er

färbt sich beim Erhitzen von 120° ab orangerot und zersetzt sich allmählig zwischen 240 und 270°. Er ist in Alkalien noch löslich; mit Schwefelsäure entweicht Salzsäure. Beim Schütteln und gründlichen Waschen mit Wasser oder stark verdünnter Natriumacetatlösung verliert er bis auf einige hartnäckig anhaftende Spuren (ca. 0,7 %) von Salzsäure sämtliches Halogen, das sich in der Waschflüssigkeit nachweisen lässt, und färbt sich dabei rot. Auch beim Liegen an der Luft spaltet er bereits Salzsäure ab, was für die Analyse dieselben Schwierigkeiten verursachte wie das Hydrochlorat des Kondensationsproduktes. Obige Reaktionen machen wahrscheinlich, dass nicht der Körper $C_{21} H_{14} O Cl_2 + H_2 O$, sondern das Hydrochlorat $C_{21} H_{15} O_2 Cl . H Cl$ von demselben Molekulargewichte vorliegt.

I. 0,1495 gr Substanz gaben
0,3735 gr CO_2 und 0,0620 gr $H_2 O$.
II. 0,1866 gr Substanz gaben
0,0763 gr. Ag Cl

d. i. für $C_{21} H_{15} O_2 Cl . H Cl$:

berechnet:	gefunden: I.	II.
C = 67,92 %;	C = 68,13	— %
H = 4,31 %;	H = 4,60	— %
Cl = 19,13 %;	Cl = —	10,15 %

Zur Halogenbestimmung wurde eine Substanz benützt, welche, konstant im Exsikkator gelegen, 1 Mol. Salzsäure abgespalten hatte. Denn für $C_{21} H_{15} O_2 Cl$ ohne Anlagerung von Salzsäure berechnen sich: gefunden:

Cl = 10,61 %; Cl = 10,15 %.

Die Einwirkung von

Phosphorpentachlorid

führt anscheinend zu dem nämlichen Körper. 3 gr des Kondensationsproduktes wurden in 30 gr Phosphoroxychlorid gelöst und im Überschuss Phosphorpentachlorid zugegeben. Die Reaktion verläuft unter starker Erwärmung und es scheidet sich nach dem Erkalten ein gelber Niederschlag ab, der aus Alkohol in gelben Nädelchen krystallisiert, die sich zu einer schwammigen Masse

zusammenballen und sich zwischen 240 und 270° zersetzen. Im übrigen zeigen sie ganz die nämlichen Eigenschaften wie das durch Einwirkung von Salzsäure gewonnene Produkt. Im Exsikkator getrocknet, gaben:

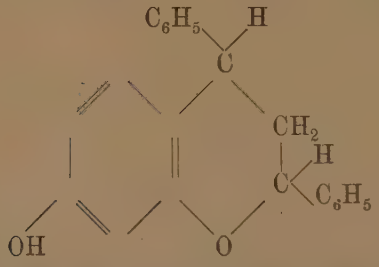
I. 0,1887 gr Substanz gaben 0,0890 gr Ag Cl,
II. 0,1645 gr Substanz gaben 0,0768 gr Ag Cl,

d. i. für $C_{21} H_{15} O_2 Cl$:

berechnet:	gefunden:	
	I.	II.
Cl = 10,61 %	Cl = 11,66,	11,54 %.

Leider konnten infolge der leichten Zersetzlichkeit des Hydrochlorates die Untersuchungen nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit durchgeführt werden.

2 . 4 . diphenyl - 7 oxy [1 . 4 Benzohydropyran].



$C_{21}H_{18}O_2$

Mol. = 302

2 gr des Hydrochlorates wurden in Eisessig gelöst und die Lösung nach Zusatz von Zinkstaub so lange gekocht, bis die nur mehr schwach gefärbte Lösung auch beim Stehen an der Luft sich nicht mehr färbt. Hört man nämlich, sobald die Lösung entfärbt ist, mit dem Kochen auf, so färbt sie sich unter Einwirkung des Luftsauerstoffes langsam von oben nach unten hin wieder rot. Nach ein- bis zweistündigem Kochen wird die Lösung vom Zinkstaub abfiltriert und nach dem Erkalten in dünnem Strahle unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen, dem man zweckmässig etwas schweflige Säure zusetzt. Es fällt dann das Reduktionsprodukt als weisses, amorphes

Pulver aus, das sich bei längerem Stehen an der Luft schwach gelb oder rosa färbt. Zur Reinigung wurde es mehreremale in Alkohol, in dem es in trockenem Zustande sehr leicht löslich ist, gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt.

In allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin, ist der Körper sehr leicht löslich. Da er noch die Phenolhydroxylgruppe besitzt, ist er in Alkalien löslich und wird durch Kohlensäure wieder ausgeschieden. Da der im Exsikkator anhaltend getrocknete Körper bei der ersten Analyse Zahlen gab, die auf einen Feuchtigkeitsgehalt hinwiesen, trocknete ich ihn im Wasserstoffstrom bei 50—60°, wobei auch thatsächlich noch Spuren anhaftenden Wassers weggingen. Absolut trocken, ist das Reaktionsprodukt stark elektrisch und bleibt beim Reiben an Glas oder Papier haften. Beim Erhitzen färbt es sich bei 142° plötzlich intensiv rot und sintert bei 150° zusammen. Oxydationsmittel, wie Quecksilberoxyd oder Bleisuperoxyd führen die Leukobase wieder in den Farbstoff über.

I. 0,4325 gr Substanz gaben
1,3305 gr CO_2 und 0,2324 gr H_2O.

II. 0,2015 gr Substanz gaben
0,6151 gr CO_2 und 0,1123 gr H_2O.

III. 0,2113 gr Substanz gaben
0,6440 gr CO_2 und 0,1124 gr H_2O.

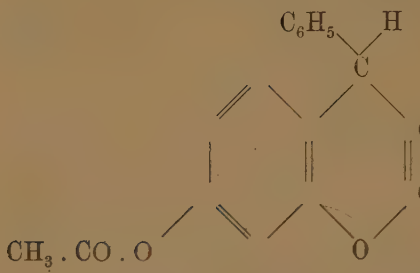
IV. 0,2461 gr Substanz gaben
0,7510 gr CO_2 und 0,1328 gr H_2O.

D. i. für $C_{21}H_{18}O_2$:

berechnet:	gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C = 83,44 %;	C = 83,89,	83,25,	83,12,	83,29 %
H = 5,96 %;	H = 5,97,	6,18,	5,91,	5,99 %

Für $C_{21}H_{16}O_3$ würden sich C = 84,00 % und H = 5,33 % berechnen.

Monoacetylderivat.



$C_{23}H_{20}O_3$
Mol. = 344

1) 0,5 gr des Reduktionsproduktes wurden unter Zusatz von etwas Zinkstaub mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden gekocht und dann in Wasser gegossen.

2) 2 gr Hydrochlorat wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und dann mit Zinkstaub und 50 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stunden gekocht. Die nur mehr schwach gelbgrüne Lösung wurde nach dem Erkalten in mit schwefliger Säure versetztes Wasser gegossen, wobei das Acetylderivat als schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver ausfiel. Zur Reinigung wurde es in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt, sodann bei 60° im Wasserstoffstrom getrocknet. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln — Ligroin ausgenommen — sehr leicht löslich, unlöslich in Alkali und Wasser und schmilzt bei 112—115°.

0,2100 gr Substanz gaben
0,6207 gr CO_2 und 0,1072 gr H_2O.
D i. für $C_{23}H_{20}O_3$:

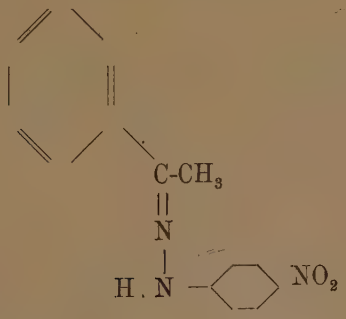
berechnet:	gefunden:
C = 80,21%	C = 80,57%
H = 5,81%	H = 5,70%

Aufspaltung mit Alkali.

I. Beim Stehen mit 20% wässerigem Alkali macht sich der Geruch nach Acetophenon bemerkbar. Doch konnten beim Ausäthern nur Spuren von Acetophenon erhalten werden; aus der alkalischen Lösung schied sich beim Einleiten von Kohlensäure die Farbbase ab.

II. 8 gr des Hydrochlorates wurden in 32 gr Kaliumhydroxyd und 200 gr Wasser nach der Methode der nassen, alkalischen Spaltung von Piccard gekocht. Durch einen vorgelegten Kühler wurden die Wasserdämpfe abdestilliert. Nachdem die Lösung eine bestimmte Konzentration erreicht hatte, destillierte mit den Wasserdämpfen ein aromatisches Keton über, das dem Geruche nach Acetophenon war. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, als im Destillat noch Acetophenon nachweisbar war.

Das Destillat wurde sodann ausgeäthert und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieben 1,4 gr Acetophenon, was beinahe der theoretisch zu erwartenden Menge entspricht. Zur Reinigung und Identifizierung stellte ich durch Kondensation mit p - nitrophenylhydrazin in Eisessiglösung das Acetophenon - p - nitrophenylhydrazon dar, das nach kurzem Stehen aus der Lösung auskrystallisierte. Es stimmte in all seinen Eigenschaften mit einem aus reinem Acetophenon dargestellten Vergleichspräparate überein. Das Acetophenon - p - nitrophenylhydrazon:



$C_{14}H_{13}N_3O_2$
Mol. 255

bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, orangefarbene, weiche, seidenglänzende Nadeln, die bei 184—184,5° schmelzen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig sind.

I. 0,1562 gr Substanz gaben
0,3760 gr CO_2 und 0,0756 gr H_2O.

II. 0,2388 gr Substanz gaben
37,4 ccm N bei 29° und 737 mm.
III. 0,1250 gr Substanz gaben
19,6 ccm N bei 28° und 737 mm.

Di. für $C_{14}H_{13}N_3O_2$:

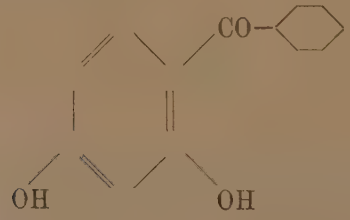
berechnet:		gefunden:		
		I.	II.	III.
C = 65,88 %	C =	65,62	—	— %
H = 5,09 %	H =	5,37	—	— %
N = 16,47 %	N =	—	16,55	16,60 %

Die tief braunrot gefärbte, im Kolben zurückbleibende Lösung wurde nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, unter Kühlen der grösste Theil des Alkali mit verdünnter Schwefelsäure abgestumpft und Kohlensäure eingeleitet, wobei sich eine tiefrot gefärbte Schmiere abschied. Von dieser wurde abgegossen und die Flüssigkeit ausgeäthert. Nach dem Eindunsten hinterblieben 0,9 gr eines dicken Oeles, das nach einigem Stehen krystallinisch erstarrte.

Beim Ansäuren und Ausäthern der Lauge wurde noch Benzoësäure erhalten.

Das krystallinisch erstarrte Oel wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und in feinen, farblosen Nadeln erhalten, die alle von Döbner[1]) für das Benzoresorcin angegebenen Eigenschaften zeigen.

Das Benzoresorcin:



$C_{13}H_{10}O_3$
Mol = 214

schmitzt bei 144°, ist in Alkali und Ammoniak mit gelber Farbe leicht löslich und wird daraus durch Säuren unverändert

[1]) Döbner, Ann- 210. 258.

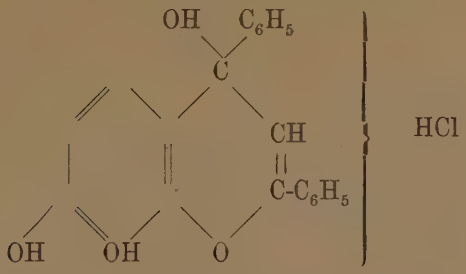
wieder gefällt. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig braunrote Färbung. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer löslich in Benzol und Wasser. Ein nach Schotten-Baumann dargestelltes Benzoylderivat schmilzt bei 140—141 °.

0,1945 gr Substanz gaben
0,5190 gr CO_2 und 0,0847 gr H_2O.
D. i. für $C_{13}H_{10}O_3$:

berechnet:	gefunden:
C = 72,89 %	C = 72,75 %
H = 4,67 %	H = 4,84 %

2. Dibenzoylmethan und Pyrogallol.

2 . 4 . Diphenyl - 7 . 8 . dioxy.
[1 . 4 . benzopyranol] hydrochlorat.



$C_{21}C_{16}O_4 . HCl$. Mol. = 368,5.

Die Kondensation wurde in der nämlichen Weise ausgeführt wie mit Resorcin. Es wurde beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von 8 gr Pyrogallol und 10,4 gr Dibenzoylmethan nach acht Stunden eine Ausbeute von 14,5 gr d. i. ca. 80 % der Theorie, erhalten. Der Körper fällt in tief violettbraunen, würfelähnlichen Krystallen aus. Aus verdünntem Alkohol, dem man etwas Salzsäure zusetzt, wird er in filzigen, bordeauxfarbenen Nädelchen erhalten, die schwachen Kupferglanz zeigen. Sie sind in Ather unlöslich, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Wasser und Eisessig. Von Alkalien werden

sie mit rotbrauner, von konzentrierter Schwefelsäure mit gelbe Farbe aufgenommen ohne Fluoreszenz.

Mit Wasser tritt Dissociation ein. Das Kondensationsprodukt enthält kein Krystallwasser, wohl aber ebenfalls ein Molecul schwach gebundener Salzsäure.

I. 0,1370 gr Substanz gaben
0,3560 gr CO_2 und 0,0685 gr H_2O.

II. 0,1385 gr Substanz gaben
(lufttrocken) 0,3477 gr CO_2 und 0,0595 gr H_2O.

III. 0,1548 gr Substanz gaben
0,0640 gr Ag Cl.
D. i. für $C_{21}H_{16}O_4 . HCl$:

berechnet:	gefunden:		
	I	II	III
C = 68,38 %	C = 70,87	68,44	— %
H = 4,61 %	H = 5,54	4,76	— %
Cl = 9,64 %	Cl = —	—	10 02 %

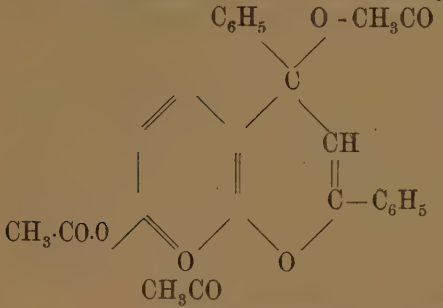
Die **freie Base** $C_{21}H_{16}O_4$ Mol. = 332, wird aus der wässerig alkoholischen Lösung des Hydrochlorates mit Natriumacetat freigemacht; sie fällt zuerst in amorphen Flocken aus, die beim Stehen in violette Nädelchen übergehen.

0,1925 gr Substanz gaben
0,5368 gr CO_2 und 0,0860 gr H_2O.
D. i. für $C_{21}H_{16}O_4$:

berechnet:	gefunden:
C = 75,90 %	C = 76,05 %
H = 4,8 %	H = 4,9 %

Ein Bromierungsprodukt konnte nur in harzigem Zustande erhalten werden, ein Methylierungsversuch ergab violette Schmieren. Mit Natriumnitrit trat ein Farbenumschlag in braunrot ein, doch verharzte die Hauptmenge des Reaktionsproduktes und ich konnte nur ganz wenig Nitrosoderivat in braunen Nädelchen erhalten.

2 . 4 . diphenyl - 4 7 . 8 . triacetyl 1 . 4 . benzopyranol.



$C_{21}H_{18}O_4(CO\text{-}CH_3)_3 = C_{27}H_{22}O_7$

Mol. 458.

Bei sechsstündigem Kochen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Triacetylderivat, das aus der Lösung mit Wasser ausgefällt werden kann. Es krystallisiert aus Pyridin in braunschwarzen Stäbchen, aus Alkohol in feinen, braunvioletten Nädelchen. Die Krystalle zeigen schwachen Metallglanz und sind in Alkalien unlöslich. Sie zersetzen sich unter vorhergehender Schwärzung oberhalb 230°.

0,1482 gr Substanz gaben
0,3821 gr CO_2 und 0,0666 gr H_2O.
D. i. für $C_{27}H_{22}O_7$:

berechnet:	gefunden:
C = 70,74 %	C = 70,31 %
H = 4,83 %	H = 4,96 %

Das **pikrinsaure Salz**:

$C_{21}H_{16}O_4 + C_6H_3N_3O_7 = C_{27}H_{19}N_3O_{11}$. Mol. = 561

bildet braunviolette, glänzende Nädelchen und wird in der Siedehitze aus der wässerig-salzsauren Lösung des Hydrochlorates durch Zusatz einer wässerigen Lösung von pikrinsaurem Kalium gewonnen. Aus Alkohol krystallisiert es in filzigen Nädelchen, die von 200° an erweichen und bei 242° unter Zersetzung schmelzen.

0,1565 gr Substanz gaben
10,6 ccm N bei 17° und 731 mm.
D. i. für $C_{27}H_{19}N_3O_{11}$:

berechnet:	gefunden:
N = 7,48 %	N = 7,55 %.

Das platinchlorwasserstoffsaure Salz
$(C_{21}H_{16}O_4)_2 . H_2PtCl_6$ oder $C_{42}H_{34}O_8PtCl_6$ - Mol. = 1073, ebenfalls in der Siedehitze gefällt, bildet kupferfarbene, glänzende, filzige Nädelchen, die sich zu Blättchen zusammenlegen. Es krystallisiert in rötlich-braunen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen. Beim Erhitzen erweicht es von 150° ab und schmilzt bei 178°.

0,1579 gr Substanz hinterliessen beim Veraschen 0,0282 gr Pt.

D. i. für $(C_{21}H_{16}O_4)_2 . H_2PtCl_6$:

berechnet:	gefunden:
Pt = 18,07	Pt = 17,86.

Aufspaltung mit Alkali.

I. 5 gr des Kondensationsproduktes wurden mit 10 gr KOH und 100 gr Wasser gekocht und abdestilliert, wobei mit den Wasserdämpfen etwa 0,4 gr Acetophenon überging. Nach dem Abstumpfen des Alkali fiel beim Einleiten von Kohlensäure wieder eine reichliche Menge des Farbstoffes aus. Das Filtrat davon wurde mit Äther extrahiert, der 0,6 gr Rückstand hinterliess, aus dem dann durch mehrfaches Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle reines Pyrogallol vom Schmelzpunkt 131° erhalten wurde. In der angesäuerten Lösung befand sich Benzoësäure.

II. 12 gr. des Kondensationsproduktes wurden mit 24 gr Natrium in $^1/_2$ l Alkohol zwei Stunden gekocht und nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet. Es gingen nur 0,8 gr Acetophenon über, das wieder als Acetophenon - p - nitrophenylhydrazon identifiziert wurde.

0,1495 gr Substanz gaben
0,3643 gr CO_2 und 0,0700 gr H_2O.

D. i. für $C_{14}H_{21}N_3O_2$:

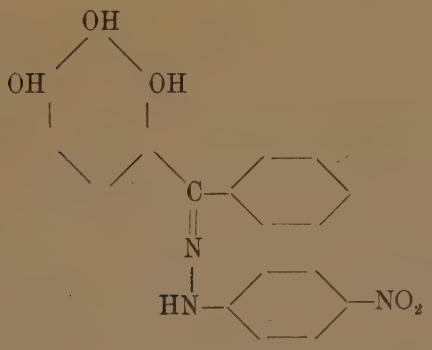
berechnet:	gefunden:
C = 65,9 %	C = 66,4 %
H = 5,09 %	H = 5,2 %.

Aus dem Rückstand wurde wieder Pyrogallol und Benzoësäure isoliert.

Als ich bei einem Versuche die Aufspaltung von 7 gr Kondensationsprodukt mit 21 gr Natrium in Alkohol unternahm, gingen nach sechsstündigem Kochen mit den Wasserdämpfen 0,2 gr eines stark nach Hyacinthen duftenden Oeles über, dessen p-nitrophenylhydrazon aus Alkohol in rostbraunen, zugespitzten Prismen krystallisierte und bei 164—165° konstant schmolz.

0,1241 gr Substanz gaben
0,2807 gr CO_2 und 0,0567 gr H_2O.

D. i. für das Benzopyrogallol-p-nitrophenylhydrazon:



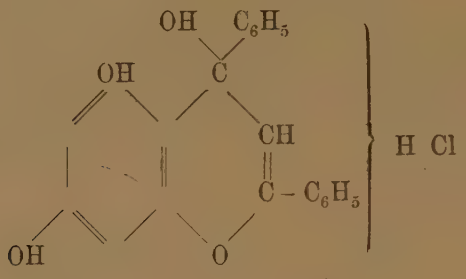
$= C_{19} H_{15} N_3 O_5$, Mol. = 365

berechnet:	gefunden:
C = 62.4 %	C = 61,7 %
H = 4,1 %	H = 5,0 %.

Leider reichte die Substanz für eine weitere Analyse nicht mehr aus.

3. Dibenzoylmethan und Phloroglucin.

2 . 4 . Diphenyl - 5 . 7 . dioxy - [1 . 4 . Benzopyranol] hydrochlorat.



$C_{21}H_{16}O_4 . HCl$. Mol = 368,5.

In die Lösung von 8 gr Phloroglucin und 10,4 gr Dibenzoylmethan in 50 ccm Eisessig wurde 3—5 Stunden Salzsäuregas eingeleitet, worauf das Kondensationsprodukt in einer Ausbeute von 60—65 % der Theorie auskrystallisierte. Aus Alkohol uud Salzsäure wird der Körper in prismatischen, glänzenden, festen, roten Krystallen erhalten, die von Alkalien mit rotbrauner, von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluoreszenz aufgenommen werden. Sie sind unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, weshalb ich auch mit Pikrinsäure, Platinchlorwasserstoffsäure etc. keine Salze erhalten konnte. Mit viel Wasser tritt ebenfalls Dissociation ein. Beim Erhitzen färbt sich der Körper dunkel und zersetzt sich über 260°.

I. 0,2483 gr Substanz (im Exsikkator getrocknet) gaben 0,6387 gr CO_2 und 0,1023 gr H_2O.

II. 0,2135 gr Substanz gaben lufttrocken 0,5330 gr CO_2 und 0,0871 gr H_2O.

III. 0,1589 gr Substanz gaben 0,3994 gr CO_2 und 0,0649 gr H_2O.

IV. 0,1703 gr Substanz gaben 0,0685 gr Ag Cl.

D. i. für $C_{21}H_{16}O_4 . HCl$:

berechnet:		gefunden:			
		I	II	III	IV
C = 68,38 %	C = 71,12	68,10	68,54	— %	
H = 4,61 %	H = 4,59	4,54	4,53	— %	
Cl = 9,63 %	Cl = —	—	—	9,86 %	

Die **freie Base $C_{21}H_{16}O_4$**, mit Natriumacetat erhalten, bildet ponceaufarbene, kleine, würfelähnliche Krystalle.

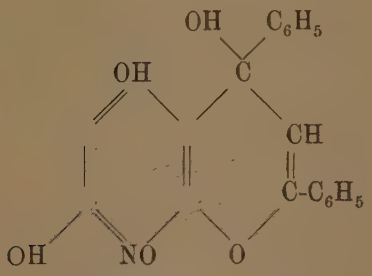
I. 0,2840 gr Substanz gaben
0,7911 gr CO_2 und 0,1280 gr H_2O.

II. 0,1684 gr Substanz gaben
0,4670 gr CO_2 und 0,0758 gr H_2O.

D. i. für $C_{21}H_{16}O_4$:

berechnet:	gefunden:	
	I	II
C = 75,9 %	C = 75,96	75,63 %
H = 4,8 %	H = 5,00	5,00 %

Das 2 . 4 . diphenyl 5 . 7 . dioxy 8 . nitroso [1 . 4 . Benzopyranol].



$C_{21}H_{15}O_4 . NO$. Mol. = 361

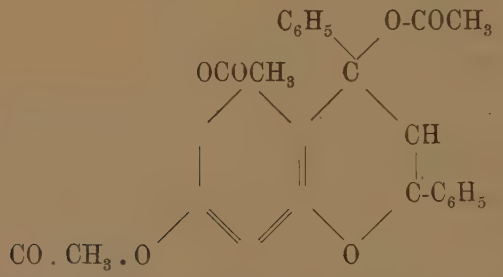
wurde auf Zusatz von einem Molecule Natriumnitrit zur eisessigsauren Lösung des Kondensationsproduktes erhalten. Es bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, feine, rotbraune Nädelchen, die sich oberhalb 230 ° zersetzen. Sie sind in Äther

und Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

I. 0,1561 gr Substanz gaben
5,0 ccm N bei 19° und 732 mm.
II. 0,2086 gr Substanz gaben
6,6 ccm N bei 16° und 730 mm.
D. i. für $C_{21}H_{15}O_5N$:

berechnet:	gefunden:	
	I	II
$N = 3{,}87\ \%$	$N = 3{,}58$	$3{,}60\ \%$.

Das Triacetylderivat



$C_{27}H_{22}O_7$

Mol. = 458

wurde bei sechsstündigem Kochen des Kondensationsproduktes mit Eisessig und Essigsäureanhydrid erhalten und auf Zusatz von Wasser ausgefällt; aus Alkohol oder Nitrobenzol krystallisiert es in kleinen Stäbchen von schwarzbrauner Farbe, die sich oberhalb 200° allmählig zersetzen.

0,1652 gr Substanz gaben
0,4283 gr CO_2 und 0,0692 gr H_2O.
D. i. für $C_{27}H_{22}O_7$:

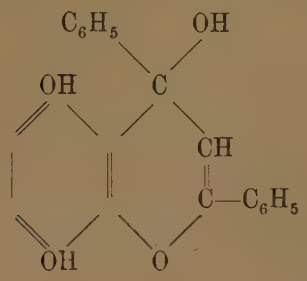
berechnet:	gefunden:
$C = 70{,}74\ \%$	$C = 70{,}70\ \%$
$H = 4{,}83\ \%$	$H = 4{,}72\ \%$

Die Aufspaltung mit der vierfachen Menge KOH und Wasser blieb erfolglos. Bei sechsstündigem Kochen mit der dreifachen Menge Natrium in Alkohol wurden spurenweise Acetophenon und Benzoësäure erhalten. Erst in der Kalischmelze,

bezw. beim Eindampfen des Kondensationsproduktes mit ganz konzentrierter KOH-Lösung im Kupfertiegel machte sich mit den weggehenden Dämpfen deutlich der Geruch nach Acetophenon bemerkbar. Aus der Schmelze konnte nach dem Aufnehmen mit Wasser durch Kohlensäure nur ein völlig schmieriges Produkt erhalten werden, das sich nicht weiter reinigen liess.

4. Dibenzoylmethan und o-oxyhydrochinon.

2 . 4 . Diphenyl - 5 . 8 . dioxy- [1 . 4 . benzopyranol] hydrochlorat.



Mol. = 368,5

$C_{21}H_{16}O_4 . HCl$

Das o-oxyhydrochinon bezw. dessen Triacetat stellte ich nach der Vorschrift von Thiele [1]) aus Chinon mittels Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dar. Zur Kondensation benützte ich gleich das Triacetat, das in Eisessiglösung durch die eingeleitete Salzsäure verseift wird und sich dann je nach dem Masse der Verseifung unter dem Einfluss der Salzsäure mit dem Dibenzoylmethan kondensiert.

I. 6 gr Triacetat des o-oxyhydrochinons, entsprechend 3 gr o-oxyhydrochinon wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und neun Stunden Salzsäuregas eingeleitet. Die Lösung färbt sich allmählig dunkelgrünlichbraun; nach längerem Stehen in der Kälte und Reiben fällt das Kondensationsprodukt als ockergelber Niederschlag aus. Bei diesem Versuche wurde eine Ausbeute von nur 40 % der Theorie erhalten.

[1]) Thiele, Ann. 311, 341 u. Ber. XXXI 1247.

Eine Ausbeute von ca. 70 % ergab sich bei folgender Abänderung des Versuches:

II. 6 gr Triacetat wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und in der Hitze bis zur Sättigung Salzsäure eingeleitet, wodurch zuerst das Triacetat verseift wurde. Zur erkalteten Lösung wurde dann erst das Diketon zugegeben und weiter wie oben verfahren.

Das Kondensationsprodukt dissociiert mit Wasser und gibt leicht Salzsäure ab. Aus Eisessig und Salzsäure krystallisiert es in glänzenden, ockergelben Täfelchen mit abgestumpften Ecken. Es ist in Äther, Ligroin und Benzol unlöslich, ziemlich schwer löslich in Eisessig und Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Chloroform. Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe und ganz schwachgrüner Fluoreszenz auf, Alkalien lösen es ziemlich schwer mit rotbrauner Farbe. Beim Erhitzen färbt es sich rot, beginnt bei 250° sich zu zersetzen und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 272°.

I. 0,1758 gr Substanz (luftrocken) gaben
0,4463 gr CO_2 und 0,0733 gr H_2O.

II. 0,2635 gr Substanz gaben
0,6645 gr CO_2 und 0,1109 gr H_2O.

III. 0,2279 gr Substanz gaben
0,0916 gr Ag Cl.

D. i. für $C_{21}H_{16}O_4 . HCl$:

berechnet:		gefunden:		
		I.	II.	III.
C = 68,38 %	C =	69,20	68,75	— %
H = 4,61 %	H =	4,61	4,68	— %
Cl = 9,63 %	Cl =	—	—	9,92 %

Mit Natriumacetat wird aus dem Hydrochlorat die Base $C_{21}H_{16}O_4$ freigemacht als intensiv roter Niederschlag, der aus Alkohol in kurzen, dicken, rubinroten Stäbchen krystallisiert.

0,1359 gr Substanz gaben
0,3797 gr CO_2 und 0,0585 gr H_2O.

D. i. für $C_{21}H_{16}O_4$:

berechnet: gefunden:
C = 75,9 % C = 76,2 %
H = 4,8 % H = 4,7 %

Acetylderivat und Bromierungsprodukt konnte ich nicht in reinem Zustande erhalten. Mit Platin- und Goldchlorwasserstoffsäure entsteht nur eine ölige Trübung.

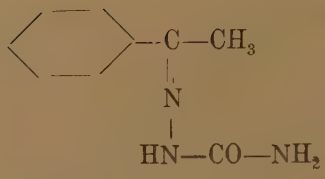
Das pikrinsaure Salz $C_{21} H_{16} O_4 + C_6 H_3 N_3 O_7$, wird als bräunlich gelber Niederschlag erhalten, wenn man die eisessigsaure Lösung des Kondensationsproduktes in der Siedehitze mit pikrinsaurem Kali versetzt. Es krystallisiert aus Alkohol in roten Nädelchen, die beim Erhitzen bei 220° erweichen und sich bei 236° unter Schmelzen lebhaft zersetzen. Es ist schwer löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, unlöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Wasser.

0,1472 gr Substanz gaben
9,8 ccm N bei 16° und 730 mm.
D. i. für $C_{21} H_{16} O_4 - C_6 H_3 N_3 O_7$:
berechnet: gefunden:
N = 7,48 % N = 7,44 %

Mit salpetriger Säure erfolgt aus den oben angeführten theoretischen Gründen keine Umsetzung.

Die Aufspaltung mit Alkali in alkoholischer Lösung geht nur sehr schwer vor sich. 8 gr des Hydrochlorates wurden fünf Stunden mit einer alkoholischen Lösung von Natrium gekocht. Hierauf wurde der grösste Teil des Alkohols aus der tiefbraunen Lösung abdestilliert und durch die Flüssigkeit Wasserdampf geleitet, mit dem jedoch nur wenig (0,3 gr) Acetophenon überging. Zur Reinigung und Identifizierung stellte ich daraus das Semicarbazon dar.

1 Mol. Semicarbazid-chlorhydrat wurde in Wasser gelöst, zur Lösung etwas Natriumacetat und Eisessig und dann das Acetophenon zugegeben. Nach kurzem Steben erstarrt die Mischung zu einem weissen Krystallbrei. Aus Alkohol wurde sodann das Semicarbazon in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 192° erhalten. Ein Kontrollpräparat zeigte die nämlichen Eigenschaften.



$C_9H_{11}N_3O$; Mol. 177

0,1683 gr Substanz gaben
35,4 ccm N bei 742 mm und 16°.
D. i. für $C_9H_{11}N_3O$:

berechnet:	gefunden:
N = 23,73 %	N = 23,87 %

Die mit Kohlensäure gesättigte Lauge hinterliess nur wenig eines schmierigen Produktes; aus der angesäuerten Lösung erhielt ich Benzoësäure.

Versuche zur Darstellung eines mono-nitro-dibenzoylmethans.

$C_6H_5 - CO - CH_2 - CO - C_6H_4 . NO_2$.

Als Ausgangsmaterial hiezu diente mir der p-nitrobenzoësäureaethylester, den ich aus seiner Säure, bezw. durch Oxydation von p-nitrotoluidin mit Chromsäure und Esterifizierung der entstandenen p-nitrobenzoësäure erhielt.

Er bildet, aus Alkohol feine, weisse Nädelchen, die bei 57° schmelzen

0,1787 gr Substanz gaben
12,0 ccm N bei 22° und 739 mm.
D. i. für $C_9H_9NO_4$:

berechnet:	gefunden:
N = 7,2 %	N = 7,4 %

25 gr dieses Esters wurden nun mit 5 gr trockenem Natriumalkoholat, entsprechend 1,5 gr Natrium und 7,5 gr Acetophenon gemischt. Unter starker Erwärmung, die man zunächst durch Einstellen in Wasser mässigt, wird die Masse zuerst flüssig, färbt sich dunkel und erstarrt dann zu einem dicken Brei. Dieser wurde in Wasser gelöst und daraus mit Essigsäure ein gelbes Pulver gefällt, das in einer Ausbeute von 100 % des angewandten Acetophenons erhalten wurde. — Bei einer Änderung des Versuches führte ich die Kondensation in ätherischer Lösung aus, kochte diese einige Zeit und verwandelte dann das Reaktionsprodukt in das blassgrüne Kupfersalz, bei dessen Zersetzung mit Salzsäure jedoch der nämliche Körper wie oben resultierte.

Er krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen, aus Holzgeist in kugelförmigen, aus ockergelben Spiessen bestehenden Krystallaggregaten und schmilzt bei 125°. Er ist unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Äther und Holzgeist. Aus Alkalien, sowie aus Soda, worin er leicht löslich ist, scheiden ihn Säuren unverändert wieder ab. Selbst bei längerem Kochen mit Alkali tritt keine Spaltung ein, sondern es krystallisiert beim Erkalten ein Alkalisalz in feinen Nadeln aus. Eisenchlorid gibt keine Farbenreaktion, Phenylhydrazin oder Semicarbazid wirken auf ihn nicht ein. Es liegt also, auch den folgenden Analysenresultaten zufolge, die von Produkten verschiedener Darstellung herrühren, nicht das gesuchte Keton, sondern anscheinend eine Säure vor.

Die Analysen stimmen auf eine Bruttoformel $C_{15}H_{12}O_8N_2$, deren hoher Sauerstoffgehalt ebenfalls auf eine Säure schliessen lässt.

Für $C_{15}H_{12}O_8N_2$:

berechnet:

C = 51,42 %
H = 3,4 %
N = 8,1 %

gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C =	51,45	51,83	51,90	51,88	—	—	—	%
H =	3,48	3,49	3,40	3,30	—	—	—	%
N =	—	—	—	—	8,29	8,21	8,27	%

Eine Kondensation, die ich unter gleichen Bedingungen mit p-nitrobenzoësäureester und Aceton ausführte, erzeugte einen aus Alkohol in glänzenden Täfelchen krystallisirenden Körper, der bei 231° schmolz und ebenfalls keine Ketonreaktionen gab. Er enthielt 7,8% N.

II. Kondensation von Phenolen mit Benzoylacetaldehyd.

Oxyderivate des 2 Phenyl [1 . 4 Benzopyranols].

1. Benzoylacetaldehyd und Resorcin.

Darstellung des Benzoylacetaldehydes.

Anfangs stellte ich den Aldehyd nach der Vorschrift von Claisen [1]) dar und benützte direkt das Natriumsalz zur Kondensation.

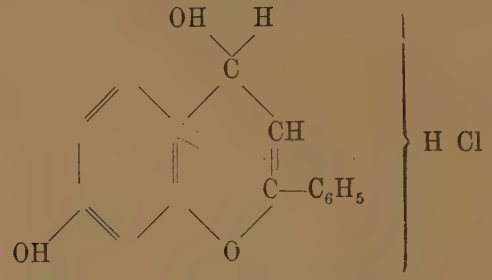
Eine bessere Ausbeute an Aldehyd erhielt ich jedoch nach folgender Abänderung: Portionen von je 35 gr trockenem Natriumalkoholat wurden in 100 gr absolutem Äther suspendiert und unter sorgfältigem Kühlen das Gemisch von Acetophenon (60 gr) und Ameisensäureester 40 gr zugegeben. Es fällt rasch das Natriumsalz des Aldehydes aus, noch verunreinigt durch ameisensaures Natrium in einer Ausbeute von 90 % des angewandten Acetophenons.

Zur Reinigung löste ich die Salzmasse in wenig Wasser und fällte mit Kupferacetat das dunkelolivengrüne Kupfersalz aus, von dem ich 75 % des Natriumsalzes erhielt. Dies wurde endlich im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure und Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers bei möglichst niederer Temperatur hinterblieb der Aldehyd als ein gelbliches Öl, ca. 80 % vom angewandten Kupfersalz. 60 gr

[1]) Claisen, Ber. XX, 2192.

Acetophenon gaben ca. 50 gr Aldehydnatriumsalz, 35 bis 40 gr Kupfersalz und 30 bis 35 gr Aldehyd.

I. 2. Phenyl-7 oxy [1.4 Benzopyranol] - hydrochlorat.



$C_{15}H_{12}O_3 . HCl$. Mol = 276,5.

7 gr Aldehyd wurden mit 4 gr Resorcin (molekulare Mengen) in 25 ccm Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur drei Stunden Salzsäuregas eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich rasch dunkel und nach einigem Stehen scheidet sich das Kondensationsprodukt in bräunlich orangefarbenen, wetzsteinartigen Krystallen ab, die zwischen 152° und 153° schmelzen und lebhaft zum Niessen reizen. Sie werden von Alkali mit tief braunroter Farbe aufgenommen, von konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe und schön grüner Fluoreszenz. Der Körper ist ausserdem leicht löslich in Alkohol, Chloroform und salzsäurehaltigem Wasser, unlöslich in Äther. Mit Wasser dissociiert das Hydrochlorat. Da sich der Körper nicht umkrystallisieren lässt, musste ich zur Analyse das schön krystallinische, mit Eisessig und Äther gewaschene Rohprodukt verwenden. Es enthält im Gegensatze zum Kondensationsprodukt von Resorcin mit Dibenzoylmethan **kein** Krystallwasser.

I. 0,1542 gr lufttrockener Substanz gaben 0,3700 gr CO_2 und 0,0710 gr H_2O.
II. 0,1357 gr Substanz gaben 0,0545 gr Ag Cl.
III. 0,1216 gr Substanz gaben 0,0644 gr Ag Cl.

D. i. für $C_{15}H_{12}O_3 . HCl$:

berechnet:	gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 65,10 %	C = 65,4	—	— %
H = 4,70 %	H = 5,1	—	— %
Cl = 12,83 %	Cl = —	10,00	13,01 %

Die freie Base $C_{15}H_{12}O_3$ wird mit Natriumacetat gefällt und stellt ein rotbraunes, amorphes Pulver dar.

0,2083 gr Substanz, getrocknet im Wasserstoffstrome, gaben

0,5708 gr CO_2 und 0,0948 gr H_2O.

D. i. für $C_{15}H_{12}O_3$:

berechnet:	gefunden:
C = 75,00 %	C = 74,74 %
H = 5,00 %	H = 5,5 %.

Ein Picrat

$C_{15}H_{12}O_3 + C_6H_3N_3O_7 = C_{21}H_{15}O_{10}N_3$. Mol. = 469

fällt in der Siedehitze in wässerig salzsaurer Lösung beim Versetzen mit Kaliumpicrat aus. Aus Alkohol oder viel siedendem Wasser krystallisiert es in filzigen, schwach glänzenden, tiefgelben Nadeln, die nach vorhergehender Bräunung unter Zersetzung bei 232 – 234° schmelzen.

0,1161 gr Substanz gaben

9,4 ccm N bei 730 mm und 16°.

D. i. für $C_{15}H_{12}O_3 + C_6H_3N_3O_7$:

berechnet:	gefunden:
N = 8,96 %	N = 9,07 %

Das goldchlorwasserstoffsaure Salz wird in der Siedehitze mit Goldchlorwasserstoffsäure in feinen, glänzenden, braungelben Nadeln erhalten. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und schmilzt unter Zersetzung bei 178°.

0,1340 gr Substanz hinterliessen beim Verglühen

0,0454 gr Au.

D. i. für $C_{15}H_{12}O_3 . HCl . AuCl_3$ oder

$C_{15}H_{13}O_3AuCl_4 = 580$:

berechnet: gefunden:
Au = 33,96 % Au = 33,87 %

Das platinchlorwasserstoffsaure Salz:

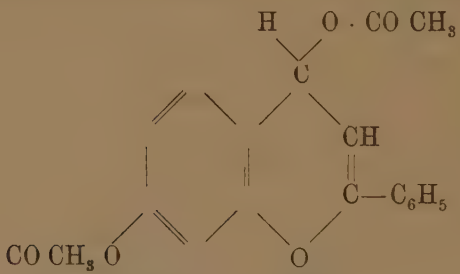
$(C_{15} H_{12} O_3)_2 + H_2 Pt Cl_6 = C_{30} H_{26} O_6 Pt Cl_6 = 889$

bildet sich gleichfalls in der siedenden, wässerig salzsauren Lösung des Hydrochlorates durch Umsetzen mit Platinchlorid. Es bildet orangegelbe, kleine, derbe Spiesse, die schwer löslich sind in Alkohol, Chloroform und Eisessig, kaum löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Das Salz schwärzt sich bei 240° und schmilzt unter Zersetzung bei 244°.

0,1448 gr Substanz gaben
0,0315 gr Pt beim Verglühen.
D. i. für $(C_{15} H_{12} O_3)_2 + H_2 Pt Cl_6$

berechnet: gefunden:
Pt = 21,82 % Pt = 21,75 %.

Das 4 . 7 . diacetyl - 2 . phenyl - [1 . 4 . Benzopyranol].



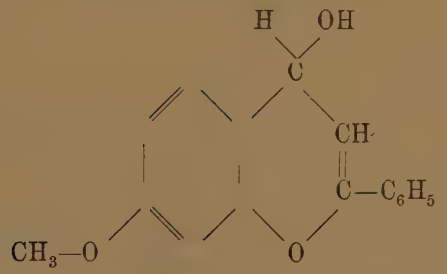
$= C_{19} H_{16} O_5 = 324$

bildet sich bei fünfstündigem Kochen des Kondensationsproduktes mit Eisessig und Essigsäureanhydrid und Eingiessen der Lösung in Wasser. Es stellt ein blass-violett-graues, amorphes, in Wasser und Alkali unlösliches Pulver dar, das zur Analyse im Wasserstoffstrome bei 60° getrocknet, bei 160° zu schmelzen beginnt.

0,2059 gr Substanz gaben
0,5361 gr CO_2 und 0,0914 gr H_2O.
D. i. für $C_{19} H_{16} O_5$:

berechnet:	gefunden:
C = 70,4 %	C = 71,00 %
H = 4,9 %	H = 4,9 %

Monomethyläther.



$= C_{16} H_{14} O_3$; Mol. = 254.

3 gr des Hydrochlorates wurden mit 3 Atomen Natrium, d. i. 15 gr einer 3 %igen methylalkoholischen Lösung von Natrium und zwei Moleculen Jodmethyl sechs Stunden gekocht. Mit Wasser fällt ein braun-violettes, alkaliunlösliches, amorphes Pulver aus, das bei 240° zu schmelzen beginnt und der Analyse nach sich als Monomethyläther erwies, der merkwürdigerweise mit konzentrierter Schwefelsäure keine Fluoreszenz zeigt.

0,1617 gr Substanz, im Wasserstoffstrom getrocknet, gaben
0,4473 gr CO_2 und 0,0779 gr H_2O.
D. i. für $C_{16} H_{14} O_3$:

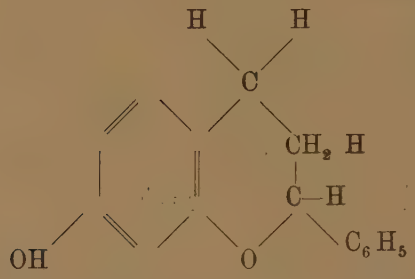
berechnet:	gerunden:
C = 75,54 %	C = 75,38 %
H = 5,51 %	H = 5,35 %.

Bei der Nitrosierung war zwar ein Farbenumschlag wahrnehmbar, doch konnte das Reaktionsprodukt nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden.

Beim Bromieren erhielt ich einmal in geringer Ausbeute ein rot-gelbes Pulver, das aus Alkohol in rubinroten, zu Drusen vereinigten Nädelchen krystallisierte. Zur Analyse war jedoch

die Substanz nicht hinreichend und bei weiterem Versuche erhielt ich nur harzige Produkte.

2 . Phenyl - 7 . oxy [1 . 4 . benzohydropyran].

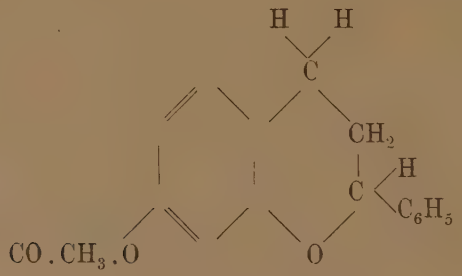


$= C_{15} H_{14} O$;

2 gr des Hydrochlorates wurden in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub gekocht. Doch selbst nach siebenstündigem Kochen konnte kein luftbeständiges Reduktionsprodukt erhalten werden, weshalb ich das beständigere

7 . acetyl - 2 . phenyl - [1 . 4 . Benzohydropyran].

darstellte.



$C_{17} H_{16} O_3 = 268.$

Zu obiger Lösung des Reduktionsproduktes gab ich noch 10 ccm Essigsäureanhydrid und kochte weitere zwei Stunden. Die farblose Lösung wurde hierauf vom Zink abfiltriert und in mit schwefliger Säure versetztes Wasser gegossen, wobei das Acetat als weisser, amorpher Niederschlag sich abschied. Im Wasserstoffstrome getrocknet, schmilzt es unscharf bei 112 bis 114°; es ist in Alkali, Wasser und Ligroin unlöslich, spielend löslich in Äther, Benzol und Eisessig.

I. 0,1670 gr Substanz gaben
0,4680 gr CO_2 und 0,0820 gr H_2O.

II. 0,2106 gr Substanz gaben
0,5863 gr CO_2 und 0,1036 gr H_2O.

D. i. für $C_{17} H_{16} O_3$:

berechnet:	gefunden:	
	I	II
C = 76,12 %	C = 76,40;	75,9 %
H = 5,9 %	H = 5,45;	5,5 %.

Die **Aufspaltung** vollzog sich folgendermassen:

12 gr des Kondensationsproduktes wurden in 40 gr KOH und 250 gr Wasser gelöst und die tiefbraune Flüssigkeit eine Stunde gekocht. Hierauf wurde Wasserdampf durchgeleitet und das übergehende Acetophenon durch Kondensation mit p-nitrophenylhydrazin identifiziert. Schmelzpunkt 184°

0,2135 gr Substanz gaben
31,2 ccm N bei 16° und 742 mm.

D. i. für $C_{14} H_{13} N_3 O_2$:

berechnet:	gefunden:
N = 16,47 %	N = 16 64 %

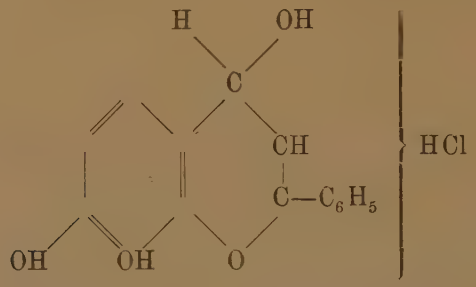
Die Lauge wurde mit Wasser verdünnt und unter Kühlen mit Kohlensäure gesättigt, wobei ein schmieriges Produkt ausfiel. Von diesem wurde abgegossen und die Flüssigkeit ausgeäthert, wobei nach dem Verdunsten des Äthers 1,5 gr eines dicken Öles hinterblieben. Dies gab einerseits in Eisessiglösung mit p-nitrophenylhydrazin spurenweise einen Niederschlag, der beim Absaugen sofort verharzte. Es war dies wahrscheinlich das Hydrazon von geringen Mengen Resorcylaldehyd oder eines Polymerisationsproduktes desselben.

Andererseits gab das Öl sämtliche Reaktionen des Resorcins: mit Eisenchlorid dunkelviolette Färbung, beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid Fluoresceïn. Zur Reinigung und Identifizierung löste ich das Öl in Eisessig und gab Brom zu, worauf sich das Tribromresorcin abschied, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt 111° zeigte.

Die kohlensauer-alkalische Flüssigkeit gab beim Ansäuern und Ausäthern durch Schmieren verunreinigte Benzoësäure.

II. Benzoylacetaldehyd und Pyrogallol.

2 . phenyl - 7 . 8 dioxy [1 . 4 Benzopyranol] hydrochlorat.



13 gr Pyrogallol und 15 gr Aldehyd wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und vier Stunden gasförmige Salzsäure eingeleitet. Es wurde ein schmieriges Produkt erhalten, das auf dem Thonteller erhärtete und 22 gr eines braunroten Farbstoffes gab, sich jedoch nicht weiter reinigen liess. Auch die Darstellung von Derivaten scheiterte an der grossen Neigung zum Verharzen, welche diese Körper zeigen.

Die freie Base $C_{15}H_{12}O_4$, welche wieder mit Natriumacetat ausgefällt wurde, stellt ein schwarz- bis violettbraunes, amorphes Pulver dar, das von Alkali mit tiefviolettbrauner Farbe aufgenommen wird.

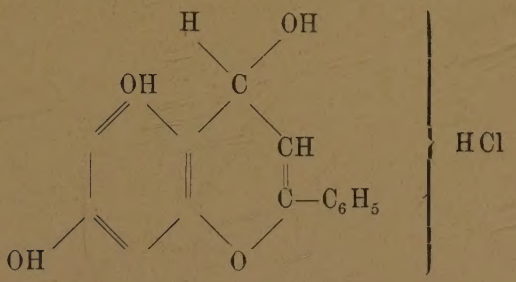
I. 0,1900 gr Substanz gaben
0,4907 gr CO_2 und 0,0792 gr H_2O.
II. 0,1916 gr Substanz gaben
0,4925 gr CO_2 und 0,0844 gr H_2O.

D. i. für $C_{15}H_{12}O_4$ = 256:

berechnet:	gefunden:	
	I.	II.
C = 70,31 %	C = 70,43	70,10 %
H = 4,68 %	H = 4,63	4,88 %.

III. Benzoylacetaldehyd und Phloroglucin.

2 . phenyl - 5 . 7 dioxy [1 . 4 Benzopyranol] hydrochlorat.
$= C_{19} H_{16} O_5 = 324$;



$C_{15} H_{12} O_4 . HCl$

Bei nur ganz kurzem Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine Lösung von 4 gr Phloroglucin und 6,3 gr Aldehyd fällt ein ziegelroter Niederschlag aus in einer Ausbeute von 85 % der Theorie. Er ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und lässt sich nicht umkrystallisieren.

Eine Analyse des mikrokrystallinischen Rohproduktes ergab folgende Werte:

0,1893 gr Substanz gaben 0,4319 gr CO_2 und 0,0772 gr H_2O;

d. i. für $C_{15} H_{12} O_4 H Cl$:

berechnet:	gefunden:
C = 61,53 %	C = 62,22 %
H = 4,44 %	H = 4,52 %

Die freie Base bildet einen braunroten amorphen Körper, dessen Analyse keine guten Werte (1,8 % Unterschied) ergab.